

216. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XXVI. Die Dampfdrucke im System $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ zwischen Schmelz- und Siedepunkt¹⁾

von K. Clusius, M. Vecchi, A. Fischer und U. Piesbergen

(8. VIII. 59)

Stickoxyd nimmt hinsichtlich des Einflusses der Isotopie auf seinen Dampfdruck eine eigentümliche Sonderstellung ein²⁾. Die relativen Dampfdruckunterschiede von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ sind 3 bis 5mal grösser als bei den isotopen Molekeln anderer zweiatomiger Gase ähnlichen Siedepunkts, eine Eigenschaft, die mit dem Assoziationsvermögen des Stickoxyds in Verbindung gebracht wurde. Ausserdem stellte sich die Frage, ob im System $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ der Trennfaktor für die Stickstoffisotope von der ^{15}N -Konzentration abhängig ist. Merkwürdigerweise hatten nämlich RAYLEIGH-Destillationen³⁾ an gewöhnlichem Stickoxyd das nur 0,37% ^{15}NO enthält, einen um 37% kleineren Trennfaktor als statische Messungen mit den reinen Verbindungen ergeben.

Dieses Verhalten ist für die praktische Verwendung der Stickoxydrekтификаktion zur Gewinnung der schweren Isotope des Stickstoffs und Sauerstoffs wichtig¹⁾⁴⁾. Wir haben daher die Dampfdrucke im System $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ eingehender untersucht und gefunden, dass die relativen Dampfdruckunterschiede der ^{15}N -Konzentration genau proportional sind. Dies bedeutet mit anderen Worten, dass das RAOULT'sche Gesetz über den ganzen Mischungsbereich des binären Systems $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ gültig ist. Darüber wird im folgenden berichtet.

Gasdarstellung und Analysen

1. Bis zu der Konzentration von 81,3% ^{15}N stammte der schwere Stickstoff aus den Trennrohranlagen des Instituts²⁾. Es wurde jedesmal $\frac{1}{2}$ bis 1 Liter Stickstoff mit etwas mehr als der für die Formel NO_2 erforderlichen Sauerstoffmenge versetzt und die Mischung in dem Zapfen Z der Verbrennungsapparatur Fig. 1 mit flüssigem Wasserstoff quantitativ ausgefroren. Darauf wurde Z samt dem U-Rohr in flüssige Luft solcher Zusammensetzung getaucht, dass sich am Manometer M ein Dampfdruck von etwa 600 mm Hg einstellte. Nach dem Zünden des Hochspannungslichtbogens L geriet der Gasinhalt in der Pfeilrichtung in konvektiven Umlauf, der durch die Zusatzheizung H noch verstärkt wurde. Die Elektroden bestanden aus Nickeldraht von 2 mm Dicke, ihre Schäfte aus dünnem Neusilberrohr, das die Wärme schlecht leitet. Die Belastung durfte bis zum Rotglühen der Nickelenden getrieben werden. Das gebildete Stickstoffdioxyd setzte sich mit etwas Distickstofftrioxyd bei A ab, wobei der in der Gasphase verschwindende Anteil durch Verdampfung aus Z ergänzt wurde. Nach einigen Std. war die Oxydation beendet, wie man am eintretenden Druckabfall bemerkte. Ob wirklich der Stickstoff quantitativ umgesetzt war, liess sich an der Färbung des Lichtbogens sofort erkennen. Sie war kräftig rötlich bei N_2 -Überschuss, fahlgrau und viel blasser bei O_2 -Überschuss.

Die Stickoxyde wurden in einen mit Bruchventil versehenen Glaszylinder eingeschmolzen, der 20–50 g feingepulvertes Selen enthielt. Die Oberfläche des Selens soll möglichst oxydfrei sein.

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXV, Helv. **42**, 1921 (1959).

²⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. **41**, 1342 (1958).

³⁾ W. KUHN, A. NARTEN & M. THÜRKAUF, Helv. **41**, 669 (1958); **42**, 1433 (1959).

⁴⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. **42**, 232 (1959).

Die Reduktion zu reinem Stickoxyd war nach dem Erwärmen auf 150°C und gelegentlichem Durchschütteln des Inhalts in einigen Std. vollzogen, wie an der Aufhellung des Gasinhalts zu bemerken war. Um das Ende der Umsetzung zu erkennen, war am Halse des Zylinders ein Ansatz angebracht, in dem das Stickoxyd mit flüssiger Luft ausgefroren werden konnte. Sobald das Kondensat eine rein blauschwarze Farbe hatte, waren alle höheren Stickoxyde verschwunden.

Das Reaktionsprodukt wurde einer mehrfachen fraktionierten Destillation mit anschließender Rektifikation in einer Mikrokolonne unterworfen. Die Güte des Tripelpunktsdruckes entschied über die Brauchbarkeit des Präparats für die Dampfdruckmessungen. Letztere wurden in der bereits beschriebenen Anordnung ausgeführt²⁾.

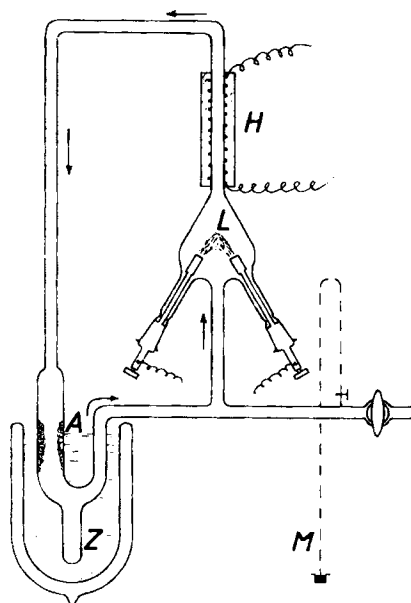


Fig. 1. Anordnung zur Vereinigung von $^{15}\text{N}_2$ und O_2 im Hochspannungslichtbogen

Für die Messungen des Stickoxyds mit 98,5% ^{15}N -Gehalt diente als Ausgangsmaterial K^{15}NO_3 der ISOMET-COMPANY. 6,95 g des Salzes wurden mit der notwendigen Menge Quecksilber und 90-proz. Schwefelsäure in einem hochevakuierten Kolben zu Stickoxyd reduziert und sorgfältig durch Destillation und Rektifikation gereinigt.

2. Zur Analyse wurden nach Abschluss der Dampfdruckmessungen Proben von den Mischungen mit 19,3%, 42,2% und 66,4% ^{15}NO mit Sauerstoff oxydiert, in Kalilauge aufgenommen und mit DEVARDA-Legierung in Ammoniumchlorid übergeführt. Das Salz wurde mit Natriumhypobromitlösung zu Stickstoff oxydiert, wobei das stets auftretende Distickstoffoxyd⁵⁾ durch Ausfrieren mit flüssiger Luft beseitigt wurde. Der reine Stickstoff wurde massenspektroskopisch an den Spitzen 28, 29, 30 gemessen. Vorzerlegungseffekte in der Ionenquelle schaltete man durch Vergleich mit einem Stickstoff aus, der aus einer 31,3% ^{15}N enthaltenden $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Probe mit Hypobromit gewonnen wurde. Die notwendige Korrektur betrug $-1,0\%$ am gemessenen ^{15}N -Wert. Das 66,4% ^{15}N enthaltende Stickoxyd wurde ausserdem direkt durch Vergleich der Spitzen bei den Massen 30 und 31 analysiert⁶⁾. Die Übereinstimmung mit dem anderen Verfahren war gut. Diese direkte Untersuchung des Stickoxyds kam für das Präparat mit 81,3% ^{15}N allein zur Verwendung. Die unmittelbare massenspektroskopische Analyse des Stickoxyds wäre geradezu ideal, wenn sich das Gas gut abpumpen liesse. Dies ist aber nicht der Fall, sodass die Analysen

⁵⁾ K. CLUSIUS & G. RECHNITZ, *Helv.* **36**, 59 (1953).

⁶⁾ R. A. FRIDEL, A. G. SHARKEY JR., J. L. SCHULTZ & C. R. HUMBERT, *Analyt. Chemistry* **25**, 1314 (1953).

durch lang anhaltendes Gedächtnis des Instruments erschwert werden. Das 98,5% ^{15}NO enthaltende Gas wurde nicht nachgeprüft, sondern der von der Lieferfirma angegebene Wert übernommen. Ein etwaiger Analysenfehler ist bei der Umrechnung auf 100%iges ^{15}NO natürlich um so bedeutungsloser, je höher die ^{15}N -Konzentration der Probe liegt.

3. Bei der ungewöhnlichen Grösse des Trennfaktors im System $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ist es wenig sinnvoll, den ^{15}N -Gehalt genauer als auf 3 Stellen anzugeben. Wie eben bemerkt wurde, haben wir die Analysen an dem reinen Versuchsmaterial *nach* den Messungen ausgeführt. Alle etwaigen Änderungen der ^{15}N -Konzentration während der Aufarbeitung und Reinigung haben deshalb auf das Ergebnis keinen Einfluss. Nicht ausgeschaltet ist jedoch die Änderung der Zusammensetzung bei der Dampfdruckmessung selbst, die durch die partielle Kondensation der Gas Mischung bewirkt wird. Wegen der Schmalheit der Siedelinsen glaubten wir jedoch auf eine Berücksichtigung dieses Effektes verzichten zu dürfen. Von der Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes kann man sich auch ohne diese Feinheit überzeugen.

Ein ähnlicher Effekt muss beim Schmelzen der $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Gemische auftreten. Die Schmelztemperatur von ^{15}NO liegt um $0,10^\circ$ höher als die von ^{14}NO , auch werden die Schmelzwärmen der beiden Gase nicht exakt dieselben sein, alles Umstände, die zu einer Schmelzlinse und damit zu einer prinzipiellen Unschärfe des Schmelzpunktes führen müssen. Im System $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ wurde die Breite der Schmelzlinse untersucht und ein Maximalwert von $0,18^\circ$ theoretisch und experimentell gefunden, der 5% der $3,80^\circ$ ausmachenden Smp.-Differenz von H_2O und D_2O beträgt⁷⁾. Vermutlich liegt die maximale Schmelzunschärfe im System $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ bei $0,01^\circ$, sodass wir diesen Effekt im folgenden ebenfalls vernachlässigen durften.

Ergebnisse

1. Bei den Messungen waren alle Vorsichtsmassregeln und Kontrollen beachtet worden, die wir früher beschrieben haben. Es wurden wiederum unmittelbar die Dampfdruckdifferenzen in Abhängigkeit vom Dampfdruck des gewöhnlichen reinsten Stickoxyds gemessen. Sobald Temperaturgleichgewicht eingetreten war, wurde noch eine halbe bis eine Stunde gewartet, ehe mit den eigentlichen Messungen begonnen wurde. Die Resultate für die verschiedenen Mischungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Einen Überblick gibt Fig. 2, auf der das Verhältnis $p(\text{NO})/p(^{15}\text{NO})$ gegen $1/T$ aufgetragen ist. Man erhält Geraden wegen

$$\frac{p_1}{p_s} = 1 + \frac{\Delta p}{p_s} \quad \text{und} \quad \ln \frac{p_1}{p_s} \approx \frac{\Delta p}{p_s} \approx \frac{a}{T} - b \quad (1)$$

Rechnet man die Geraden auf 100% ^{15}NO um, indem man annimmt, dass die Dampfdruckdifferenzen dem ^{15}N -Gehalt proportional sind, so liegen alle Werte innerhalb des schmalen schraffierten Streifens. Er veranschaulicht zugleich die experimentelle Genauigkeit, mit der sich das RAOULT'sche Gesetz für $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Mischungen bestätigen lässt. Man muss sich dabei vor Augen halten, dass die Kathetometer bei wiederholter Ablesung eine Reproduzierbarkeit von $\pm 0,01$ mm erlauben, dass aber in der Praxis wegen äusserer Einflüsse wie Temperaturschwankungen, Erschütterungen und dergleichen etwa mit dem doppelten Fehler zu rechnen ist. In der Nähe des Siedepunkts, d. h. bei hohen Drucken, herrscht natürlich die grösste relative Messgenauigkeit. Die Güte der Temperaturregulierung ist hier optimal und die Dampfdruckdifferenzen haben für jede Mischung zugleich die grössten Werte. Da die Druckdifferenzen bei ein und derselben Temperatur dem ^{15}NO -Gehalt proportional sind, nimmt die relative Messgenauigkeit mit sinkender ^{15}NO -Konzentration ab und der Streifen wird breiter. Bei 19,3% ^{15}NO beträgt die Dampfdruckdifferenz

⁷⁾ A. EUCKEN & K. SCHÄFER, Nachrichten Ges. Wiss. Göttingen, Neue Folge 1, 109 (1935).

in der Nähe des Tripelpunkts nur noch 1 mm Hg. Es hat deshalb keinen Zweck, zu noch niedrigeren Konzentrationen zu gehen, wenn man die Druckdifferenz unmittelbar an einem Quecksilbermanometer misst, wie wir es getan haben.

Tabelle 1. *Dampfdrucke von Stickstoffmonoxyd NO und zugehörige Dampfdruckdifferenzen für verschiedene $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Mischungen*

$\%^{15}\text{N}$	T° K	P _{NO} mm Hg	P _l - P _s mm Hg	$\%^{15}\text{N}$	T° K	P _{NO} mm Hg	P _l - P _s mm Hg
19,3% ^{15}NO	110,08	178,99	1,06	81,3 % ^{15}NO	110,07	178,55	4,52
	113,22	275,85	1,56		110,34	185,53	4,73
	114,88	343,26	1,91		110,72	195,85	5,06
	116,01	397,00	2,16		110,74	196,26	5,07
	117,01	450,21	2,42		111,26	211,03	5,44
	118,63	550,14	2,91		112,05	235,32	5,89
	120,00	648,03	3,31 ₅		112,60	253,85	6,22
42,2% ^{15}NO	110,31	184,65 ₅	2,45		113,19	274,73	6,81
	112,38	246,30	3,14		113,91	302,51	7,40
	113,59	289,86	3,67		114,99	348,14	8,33
	114,71	335,93	4,12 ₅		115,93	392,84	9,25
	115,35	364,61	4,40		117,14	457,73	10,60
	116,61	428,18	5,13		118,03	510,79	11,59
	117,10	455,62	5,43		119,27	593,61	13,16
	118,26	525,84	6,14	120,35	675,80	14,69	
66,4% ^{15}NO	110,71	195,47	3,83	98,5% ^{15}NO	111,16	208,23	6,46
	111,29	212,00	4,42		111,72	225,06	6,94
	112,49	249,45	5,15		113,18	274,26	8,19
	113,54	288,25	5,59		114,78	338,64	9,79
	114,15	312,00	6,16		115,97	395,20	11,21
	114,52	327,50	6,49		116,98	448,61	12,48
	115,46	370,12	7,13		117,34	469,19	13,01
	115,85	388,98	7,41		118,43	537,07	14,57
	116,63	429,48	8,12		119,33	598,17	15,95
	117,61	485,27	8,98		120,25	667,91	17,54
	118,07	513,85	9,44				
	118,74	557,39	10,15				
	120,12	660,84	11,72				
120,34	674,72	11,89					

In Fig. 2 sind auch die früheren Werte²⁾ für einen Gehalt von 98,0% ^{15}NO eingetragen. Diese älteren Messpunkte liegen gesamthaft etwas tiefer und die resultierende Gerade zeigt eine etwas kleinere Neigung. Sie fallen jedoch bei der Umrechnung auf 100% ebenfalls in den schraffierten Streifen, sodass die früher angegebene Dampfdruckkurve nur geringfügige Änderungen erfährt. Als wahrscheinlichsten Ausdruck für das Dampfdruckverhältnis von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ betrachten wir die Gerade, welche den schraffierten Streifen halbiert:

$$^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}: \log(p_l/p_s) = 3,141/T - 14,39 \cdot 10^{-3}. \quad (2)$$

Der Unterschied der Verdampfungswärme von $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ wird damit 14,4 cal/Mol, während früher 13,8 cal/Mol gefunden wurde²⁾.

2. Die Ergebnisse für die beobachteten Tripelpunktdrucke p_e im System $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ sind in Tab. 2 und Fig. 3 angegeben. Der für 98,5% ^{15}NO neu gemessene Tripelpunkt

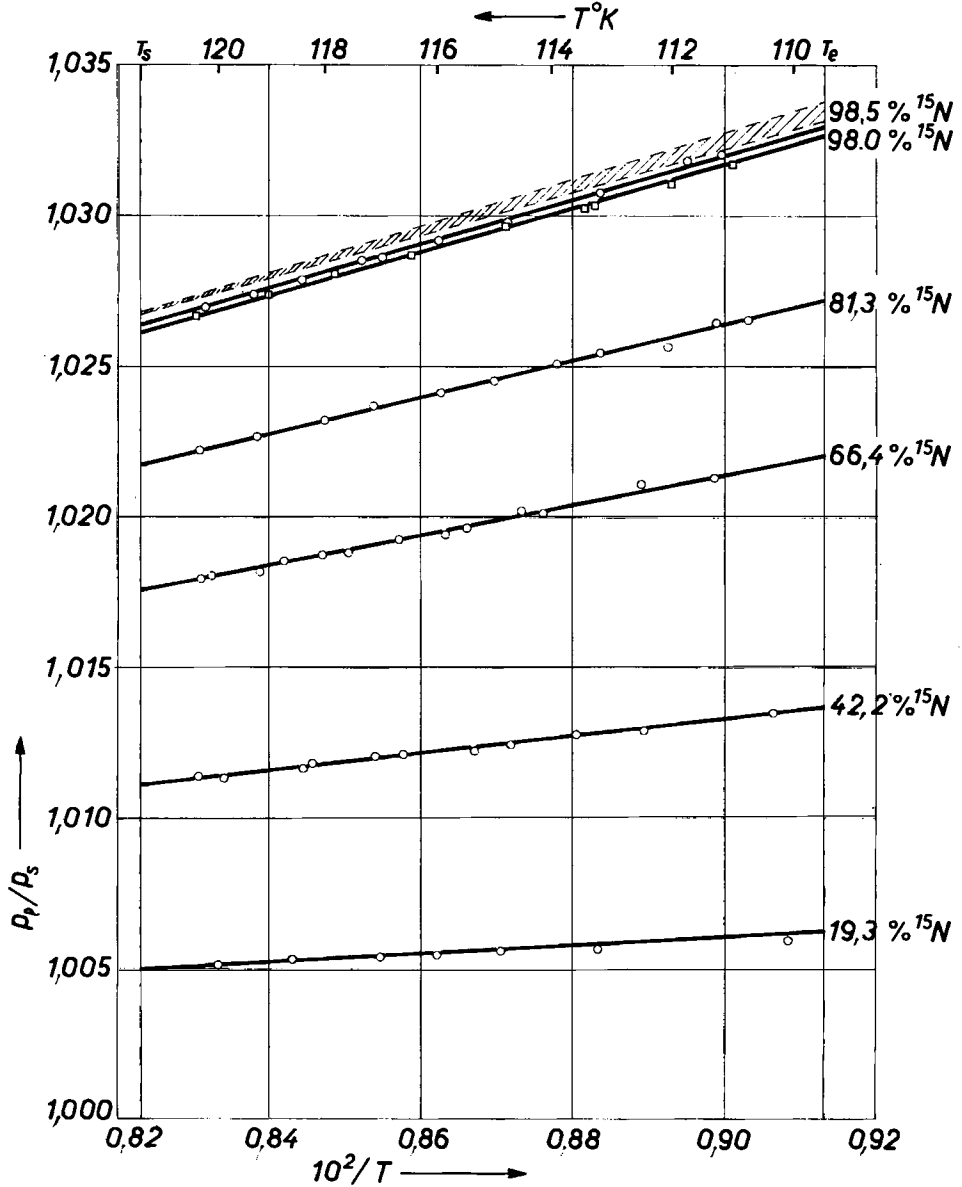


Fig. 2. $p_v/p_s, 1/T$ -Diagramm für das Dampfdruckverhältnis von gewöhnlichem Stickstoffmonoxyd zu $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Gemischen verschiedenen ^{15}N -Gehalts im Flüssigkeitsgebiet
Bei der Umrechnung auf 100% ^{15}NO fallen alle Geraden in den schraffierten Streifen (Gl. 2)

liegt um 0,13 mm Hg niedriger als der frühere Wert²⁾ für 98,0% ¹⁵N₂O. Da es sich dabei um ganz verschiedene Ausgangsmaterialien und Gasdarstellungen handelt, ist die Übereinstimmung ausreichend. Nach Fig. 3 ist der Tripelpunktswert eine lineare Funktion des ¹⁵N-Gehalts. Man findet für den Molenbruch an schwerem Stickstoff

$$\gamma(^{15}\text{N}) = 0,317 (164,38 - p_e), \quad (3)$$

wenn der Druck p_e in mm Hg angegeben wird. Die ¹⁵N-Konzentration des Stickoxyds kann damit durch eine Tripelpunktswertmessung auf etwa $\pm 2\%$ genau festgestellt werden.

Tabelle 2. Tripelpunktswerte p_e in mm Hg von ¹⁴N₂O/¹⁵N₂O-Gemischen

% ¹⁵ N ₂ O	0,37	19,3	42,2	66,4	81,3	98,0	98,5
p_e	164,36*)	163,80	163,05	162,32	161,87	161,37**)	161,24
*) 164,38 nach JOHNSTON-GIAUQUE ¹³⁾ und 164,37 nach CLUSIUS-SCHLEICH ²⁾ .							
**) Nach CLUSIUS-SCHLEICH ²⁾ .							

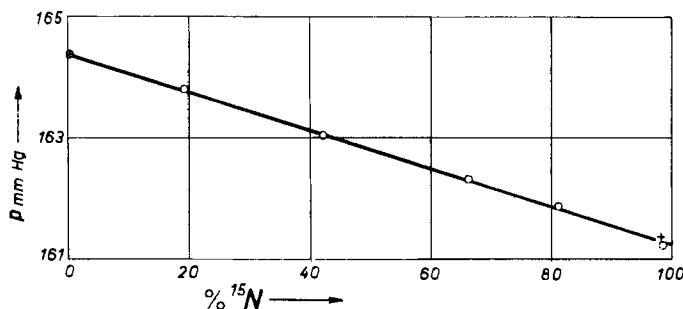


Fig. 3. Linearer Verlauf der Tripelpunktswerte im System ¹⁴N₂O/¹⁵N₂O in Abhängigkeit vom ¹⁵N-Gehalt (Gl. 3)

Die Kreise sind Ergebnisse der vorliegenden, die Kreuze Ergebnisse der früheren Arbeit²⁾

3. Diese Bemerkung hat für die Überwachung der Stickoxydrektilifikation bei der Isotopentrennung einige Bedeutung. Allerdings müsste der Einfluss des zugleich angereicherten ¹⁴N¹⁸O berücksichtigt werden, damit die Methode praktisch brauchbar ist. Aus Analogiegründen darf man annehmen, dass auch im System N¹⁶O/N¹⁸O eine lineare Abhängigkeit des Tripelpunktswerts vom ¹⁸O-Gehalt vorliegt. Man hat dann bei einem Tripelpunktswert von 160,25 mm Hg für reines N¹⁸O zu erwarten, dass eine N¹⁶O/N¹⁸O-Mischung der Beziehung folgt:

$$\gamma(^{18}\text{O}) = 0,242 (164,38 - p_e). \quad (4)$$

Entsprechend sollte der Tripelpunktswert $p_e(t)$ eines ternären Gemisches sich additiv zusammensetzen:

$$p_e(t) = 164,38 \gamma(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) + 161,23 \gamma(^{15}\text{N}^{16}\text{O}) + 160,25 \gamma(^{14}\text{N}^{18}\text{O}).$$

Das ternäre Gemisch liesse sich durch Behandeln mit überschüssigem angesäuerten Wasser in ein binäres Gemisch von ¹⁴N¹⁶O/¹⁵N¹⁶O mit dem Tripelpunktswert $p_e(b)$ überführen. Dann gilt:

$$\gamma(^{18}\text{O}) = [p_e(b) - p_e(t)]/4,13; \quad (5a)$$

$$\gamma(^{15}\text{N}) = [164,38 - p_e(b)]/3,15. \quad (5b)$$

Im Hinblick auf das starke Gedächtnis des Massenspektrometers für Stickoxyd ist dieses Verfahren durchaus erwägenswert. Der apparative Aufwand wäre gering und der Umstand besonders günstig, dass die Rektilifikationsanlage ohnehin ein Stickoxyd liefert, das für die Tripelpunktswertmessungen nicht nachgereinigt werden muss.

Diskussion

7. Nachdem die Gültigkeit des **RAOULT**'schen Gesetzes über den Konzentrationsbereich von 19,3 bis 98,5% ^{15}NO bewiesen ist, muss man annehmen, dass es auch bei so niedrigen Konzentrationen wie dem normalen ^{15}N -Gehalt im Stickstoff, d. h. bei 0,37% ^{15}N , zutrifft. Nach allen Erfahrungen behält ja gerade für den verdünnten Zustand, d. h. für geringe Werte des Molenbruchs, das **RAOULT**'sche Gesetz bei den verschiedensten Mischungstypen, erst recht also für eine Mischung isotoper Verbindungen, seine Gültigkeit.

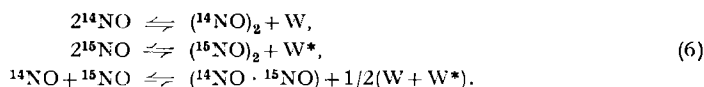
Wovon rührt nun die eingangs erwähnte Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen der **RAYLEIGH**-Destillation und den hier mitgeteilten Werten her? Stellt man sich auf den Standpunkt, dass triviale Fehler ausgeschlossen sind, so bleibt nur die Folgerung, dass die dynamische Methode der **RAYLEIGH**-Destillation kleinere Trennfaktoren als die Methode der statischen Druckmessung liefert. Das Gleichgewicht stellt sich nach dieser Auffassung bei der **RAYLEIGH**-Destillation nur unvollkommen ein.

Gegenüber einer statischen Messung ist die Destillation ein viel komplexerer Vorgang. Ein zu kleiner Trennfaktor bei der **RAYLEIGH**-Destillation bedeutet, dass die Zusammensetzung der Gasphase näher an der der flüssigen Phase liegt, als es beim wahren Gleichgewicht der Fall ist. Eine Erklärungsmöglichkeit für diesen Befund lässt sich in der veränderlichen Grösse der Oberfläche der einzelnen Dampfblasen erblicken. Es ist denkbar, dass die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit variiert, welche die völlige Einstellung des Gleichgewichts zwischen Phasengrenze und Flüssigkeitsinnerem nicht mehr zulässt. Bei einer Mischphase wird sich nämlich im Gleichgewichtszustand wegen des Vorhandenseins einer endlichen Oberflächenspannung die Konzentration der Komponenten in der Phasengrenzfläche von der im Innern unterscheiden. Die notwendigen Konzentrationsverschiebungen bei der Ausbildung eines neuen Oberflächenstücks können sich aber nur durch Diffusion, d. h. einen relativ langsamen Vorgang bilden. Verschärft wird diese Schwierigkeit noch dann, wenn in der Oberfläche eine besondere Struktur herrscht, deren Einstellung zusätzliche Zeit beansprucht. Bei assoziierenden Flüssigkeiten wie Wasser, Essigsäure, Stickoxyd ist mit derartigen Vorgängen durchaus zu rechnen. Vielleicht deutet die auffällig grosse Unterkühlbarkeit gerade dieser Flüssigkeiten darauf hin, dass bei ihnen die Herstellung der strukturellen Ordnung, der noch die Leistung der von der Oberflächenspannung abhängigen Keimbildungsarbeit vorausgehen muss, besonders erschwert ist. Es erscheint jedenfalls nicht notwendig, dass eine **RAYLEIGH**-Destillation für ein Flüssigkeitsgemisch den richtigen Trennfaktor liefert, selbst wenn sie sich bei anderen Flüssigkeitsgemischen unter vergleichbaren Umständen bewährt hat.

2. Statische Dampfdruckmessungen unterliegen keinen derartigen Bedenken und liefern sofort richtige Gleichgewichtswerte. Indessen verdienen dynamische Versuche doch grosses Interesse vom praktischen Standpunkt aus, weil sie in gewissem Sinne den bei der Rektifikation auftretenden Bedingungen näher kommen als statische Messungen. Die aus den Rektifikationsversuchen folgenden Bodenhöhen sind mit den statisch beobachteten grossen Trennfaktoren für $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ durchaus im Einklang, wie die früheren⁴⁾ und neue Versuche¹⁾ zeigen. Es verdient jedoch hervorgehoben zu werden, dass innerhalb einer Versuchsserie bei den kleinsten Heiz-

leistungen, also den kleinsten Durchsätzen, weitaus die besten Trennungen erzielt wurden. Es stand dann eben für die Einstellung der einzelnen Gleichgewichte die längste Zeit zur Verfügung und die Versuchsbedingungen waren den bei den statischen Messungen herrschenden am ähnlichsten.

3. Vermutlich handelt es sich beim System $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ um eine weitgehend ideale Mischung, bei der die Aktivitäten mit den Molenbrüchen zusammenfallen. Eine Mischungswärme fehlt, falls die Assoziationswärme des $(^{14}\text{NO} \cdot ^{15}\text{NO})$ gerade das Mittel der Assoziationswärmen von $(^{14}\text{NO})_2$ und $(^{15}\text{NO})_2$ ist:



Verschiedene Bemühungen, die Assoziationswärme optisch aus der Druckabhängigkeit der Absorption der NO- γ -Banden zu bestimmen, haben bisher zu keinem greifbaren Ergebnis geführt⁸⁾. FINKELNBURG erwähnt, dass der Gang des 2. Virialkoeffizienten und reaktionskinetische Untersuchungen eine NO-NO-Bindungsenergie von grössenordnungsmässig 0,1 Volt, d. h. $W = 2300$ cal, erwarten lassen⁹⁾. EUCKEN meint, daß «eine Assoziationswärme von 4000 cal aus thermodynamischen Gründen wahrscheinlicher ist, als eine solche von nur 1000 cal»¹⁰⁾. Diese Ansicht dürfte das Richtige treffen.

Im Anschluss an eine Überlegung von WAGNER¹¹⁾ kann man folgende Betrachtung über die mutmassliche Grösse der Assoziationswärme anstellen: In einem Mol kondensierten Stickoxyds herrsche der Assoziationsgrad α . Die Flüssigkeit besteht dann aus $\alpha/2$ Molen $(\text{NO})_2$ und $(1 - \alpha)$ Molen NO; die gesamte Molzahl ist $(1 - \alpha/2)$. Ändert sich bei der Verdampfung die Molekulargrösse des Kondensats nicht, so muss man für ein Mol Substanz eine «normale» Verdampfungswärme L' erwarten, deren Wert durch die TROUTON'sche Regel festgelegt ist. Falls aber der assoziierte Anteil praktisch vollkommen zerfällt, wie es beim Stickoxyd zutrifft, so muss bei der Verdampfung noch die entsprechende Assoziationswärme aufgebracht werden. Die beobachtete Verdampfungswärme L setzt sich daher additiv aus 2 Anteilen zusammen:

$$L = (1 - \alpha/2) L' + W\alpha/2; \text{ d. h. } W = [2L - (2 - \alpha)L']/\alpha. \quad (7)$$

Die Grössen W und α sind also miteinander gekoppelt, und an sich sind beide unbekannt. Doch lassen sich Gründe angeben, dass in 1. Näherung $\alpha \approx 1$ gesetzt werden darf. Da nach TROUTON für ein Gas vom Siedepunkt $121,4^\circ$ K eine «normale» Verdampfungswärme L' von $121,4 \times 20 = 2428$ cal/Mol zu erwarten ist, bekommt man dann mit der gemessenen Verdampfungswärme¹³⁾ und aus 7)

$$W \approx 2L - L' \approx 2 \cdot 3293 - 2428 \approx 4160 \text{ cal.}$$

Die Vermutung, dass $\alpha \approx 1$ ist, lässt sich näher begründen: Einmal hat WAGNER¹¹⁾ gezeigt, dass für Stoffe mit einem Siedepunkt von $\sim 370^\circ$ K, die im Dampf monomer und dimer im Kondensat sind, die TROUTON'sche Konstante den Wert 28,0 Clausius

⁸⁾ M. LAMBREY, Ann. Phys. **14**, 95 (1930); W. R. THORSON & R. M. BADGER, J. chem. Physics **27**, 609 (1957).

⁹⁾ W. FINKELNBURG, Kontinuierliche Spektren, Springer 1938, S. 231.

¹⁰⁾ A. EUCKEN & L. D'OR, Nachrichten Ges. Wiss. Göttingen, Mathem.-Physik. Klasse **1932**, 107.

¹¹⁾ C. WAGNER, Z. El. Chem. **31**, 308 (1925).

annimmt. Wiederholt man seine Rechnung für Stickoxyd mit dem Siedepunkt 121,4° K und einer «konventionellen» chemischen Konstanten von 3,5, die NERNST für NO mitteilt¹²⁾ und die wohl auch für (NO)₂ gilt, so ergibt sich der etwas niedrigere Wert von 26,3 Clausius. Empirisch findet man die Verdampfungsentropie von Stickoxyd zu 3293/121,4 = 27,1 Clausius. Das WAGNER'sche Kriterium für weitgehende Assoziation im Kondensat ist also sicher erfüllt.

Eine andere Stütze, dass $\alpha \approx 1$ ist, liefert der abnorm hohe Siedepunkt des Stickoxyds. Wäre die Verbindung nicht assoziiert, so sollte ihr Siedepunkt mitten zwischen den Siedepunkten von Stickstoff (77,3° K) und Sauerstoff (90,2° K), d. h. bei $\sim 83,5^\circ$ K liegen. Liesse sich gewöhnliches flüssiges Stickoxyd bis zu dieser Temperatur unterkühlen, so würde seine Verdampfungswärme um

$$\int_{83,5}^{121,4} (C_{\text{kond}} - C_{\text{gas}}) dT$$

zunehmen. Aus dem Verlauf der Molwärme des flüssigen Stickoxyds¹³⁾ kann man für dieses Temperaturintervall eine mittlere Molwärme von 14,0 cal extrapolieren, aus der des Gases¹⁴⁾ eine solche von 7,7 cal interpolieren. Für das Integral erhält man dann $(14,0 - 7,7)(121,4 - 83,5) = 239$ cal. Der Assoziationsgrad würde in 1. Näherung ungeändert bleiben, weil nach der Voraussetzung ohnehin $\alpha \approx 1$ ist und mit sinkender Temperatur α nur grösser werden kann. Die Temperaturabhängigkeit der Assoziationswärme lässt sich allerdings nicht streng berücksichtigen, weil die Molwärmen der reinen monomeren und dimeren Kondensate unbekannt sind. Sie wird jedoch in erster Näherung zu vernachlässigen sein. Unter diesen Annahmen ergibt sich die Verdampfungswärme des hypothetischen monomeren Stickoxyds bei 83,5° K zu

$$L + \int_{83,5}^{121,4} (C_{\text{kond}} - C_{\text{gas}}) dT - W/2 \approx 3293 + 239 - 2080 \approx 1450 \text{ cal/Mol.}$$

Dieser Wert ist mit dem aus der TROUTON'schen Regel folgenden Betrag für ein Gas vom Siedepunkt 83,5° K zu vergleichen. Nimmt man den Mittelwert der Verdampfungsentropie von Stickstoff (17,5 Clausius) und Sauerstoff (18,1 Clausius) für monomeres Stickoxyd als zutreffend an (d. h. 17,8 Clausius), so hat man eine Verdampfungswärme von $83,5 \times 17,8 = 1490$ cal/Mol zu erwarten, was gut zu dem eben berechneten Wert passt.

Es besteht also kaum ein Zweifel, dass flüssiges Stickoxyd fast vollständig aus (NO)₂-Molekeln besteht. Aber selbst wenn der Assoziationsgrad etwas kleiner als ~ 1 sein sollte, ist der numerische Einfluss auf W zunächst geringfügig, da nach 7)

$$dW/d\alpha = 2(L' - L)/\alpha^2$$

sein muss. Jedenfalls hat der hier abgeleitete Wert für die Assoziationswärme von 4160 cal ein hohes Mass von Wahrscheinlichkeit.

Experimentell könnte man durch Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Absorption des Stickoxyds bei tiefen Temperaturen in einem indifferenten

¹²⁾ W. NERNST, Der neue Wärmesatz, Halle 1924, S. 112.

¹³⁾ H. L. JOHNSTON & W. F. GIAUQUE, J. Am. chem. Soc. **51**, 3194 (1929).

¹⁴⁾ A. EUCKEN, Lehrbuch der Chemischen Physik, Bd. II, 1, Leipzig 1943, S. 249.

Lösungsmittel, etwa flüssigem Krypton, näheren Aufschluss über die Grösse der Assoziationswärme erhalten, falls charakteristische Banden des Assoziats $(\text{NO})_2$ auftreten.

Schreibt man die abnorm grosse Differenz der Verdampfungswärmen²⁾ von 14,4 cal für $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und 20,4 cal für $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ gegen normales Stickoxyd im wesentlichen, d. h. zu 80%, einem Unterschied der Assoziationswärmen zu, so ist W^* ($^{15}\text{N}^{16}\text{O}$)₂ um 0,5% und W^* ($^{14}\text{N}^{18}\text{O}$)₂ um 0,8% grösser als W ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}$)₂.

Dem *Schweizerischen Nationalfonds* danken wir vielmals für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Ebenso danken wir der *Stiftung für Wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* für Mittel zur Anschaffung von schwerem Stickstoff bestens. Ferner danken wir Herrn E. MORR für die Ausführung von massenspektroskopischen Analysen.

Zusammenfassung

1. Die Dampfdrucke von $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Mischungen mit einem Gehalt von 19,3%, 42,2%, 66,4%, 81,3% und 98,5% ^{15}NO werden zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt mit dem Dampfdruck gewöhnlichen Stickoxyds verglichen. Es gilt innerhalb einer Messgenauigkeit von $\pm 0,02$ mm Hg das *RAOULT'sche* Gesetz, d. h. der Dampfdruckunterschied ist dem ^{15}NO -Gehalt streng proportional. Für die reinen Gase erhält man:

$$\log(p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})/p(^{15}\text{N}^{16}\text{O})) = 3,141/T - 14,39 \cdot 10^{-3}.$$

2. Der Tripelpunktspannung p_e der Mischungen ist eine lineare Funktion des ^{15}NO -Gehalts; man findet:

$$\gamma(^{15}\text{N}) = 0,317(164,38 - p_e).$$

Durch eine Tripelpunktmessung lässt sich die ^{15}N -Konzentration des Stickoxyds auf $\pm 2\%$ genau festlegen. Im Prinzip kann man damit die Isotopentrennung bei der Stickoxydrektifikation verfolgen.

3. Messungen der statischen Dampfdrucke liefern die richtigen Trennfaktoren. Die zu kleinen Trennfaktoren bei der *RAYLEIGH*-Destillation dürften auf mangelnde Einstellung des Gleichgewichts zwischen Phasengrenze und Flüssigkeitsinnerem zurückgeführt werden, die vermutlich der langsamste aller in Frage kommenden Prozesse ist, weil sie durch Diffusion erfolgt.

4. Es werden Gründe dafür angegeben, dass der Assoziationsgrad des flüssigen Stickoxyds nahezu 1 ist und die Assoziationswärme 4160 cal beträgt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich