

tischem C-Alkaloid-G-dichlorid nicht zu unterscheiden (Chromatogramme und Mischchromatogramme mit Gemischen C und D).

4. *C-Alkaloid-F aus C-Alkaloid-H (III)*. 5,4 mg III-Dichlorid wurden mit 1 ml des unter 1. erwähnten Pyridin-Essigsäure-Gemisches wie unter 1. angegeben behandelt. Nach Überführung in die Chloridform wurde das Reaktionsprodukt an WHATMAN-1-Papier (mit Methanol vorgewaschen) mit Gemisch C 40 Std. absteigend chromatographiert. Das Methanoleluat der C-Alkaloid-F-Zone lieferte 2,3 mg reines Dichlorid. Identifizierung durch R_f -Werte mit den Gemischen C und D (Mischchromatogramme), die violette Cer(IV)-sulfat-Reaktion (charakteristische Verblässung über orange nach olivgrün) und UV.-Spektren in wässriger und alkalisch-wässriger Lösung (Maxima bei 254 und 300 $m\mu$; Minima bei 226 und 275 $m\mu$; bzw. Maxima bei 264 und 312 $m\mu$, Minima bei 228 und 287 $m\mu$). Isomerisierung mit konz. HCl wie unter 1. angegeben gab eine Lösung, deren Spektrum Maxima bei 253, 318 und 450 $m\mu$ und Minima bei 236, 295 und 370 $m\mu$ aufwies. Der grösste Teil des Dichlorids wurde in wässriger Lösung mit Pikrinsäure gefällt. Das Pikrat hat man nach Waschen mit Wasser im Exsikkator getrocknet und dann aus Aceton und ganz wenig Wasser kristallisiert. Das 8 Std. bei 80°/ < 0,001 Torr über P_2O_5 getrocknete Präparat schmilzt bei 196–200¹⁷⁾, ein authentisches Präparat bei 197–202¹⁷⁾; (Lit. 209–210¹⁰⁾); Misch-Smp. 194–200°. Ausbeute: 1,3 mg.

Zusammenfassung

Durch Mischkondensation von WIELAND-GUMLICH-Aldehyd-methosalz und 18-Desoxy-WIELAND-GUMLICH-Aldehyd und anschliessende Methylierung wurde C-Alkaloid-H gewonnen. Durch Photooxydation des C-Alkaloids-H wurde C-Alkaloid-G erhalten und durch Einwirkung eines Gemisches von Pyridin und Essigsäure in Gegenwart von Sauerstoff das C-Alkaloid-F. C-Alkaloid-G ist 18-Hydroxy-C-curarin-I; C-Alkaloid-F ist 18-Hydroxy-C-calebassin. Schliesslich wurde noch C-Alkaloid-A, das wir früher aus C-Toxiferin-I durch Photooxydation gewonnen hatten, in besserer Ausbeute durch Oxydation von C-Toxiferin-I in Pyridin-Essigsäure dargestellt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

¹⁷⁾ Mit dem auf 185° vorgeheizten KOFLER-Block bestimmt.

286. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XXIX. Über den abnorm grossen Dampfdruckunterschied zwischen $^{14}N^{16}O$ und $^{15}N^{18}O$ ¹⁾

von Klaus Clusius, Kuno Schleich und Max Vecchi

(12. X. 59)

Gewöhnliches Stickoxyd, das im wesentlichen aus $^{14}N^{16}O$ besteht, hat am Schmelzpunkt einen Dampfdruckunterschied von 3,3% gegen $^{15}N^{16}O$ und von 4,7% gegen $^{14}N^{18}O$. Am Siedepunkt sind die Unterschiede etwas kleiner, 2,7% beim $^{15}N^{16}O$ und 3,8% beim $^{14}N^{18}O$. Diese Isotopeneffekte sind etwa 3–5mal grösser als bei anderen zweiatomigen Gasen ähnlichen Siedepunkts²⁾.

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXVIII: Helv. **42**, 2356 (1959).

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

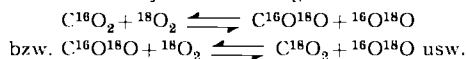
Gelegentlich haben wir die Vermutung ausgesprochen, dass der Dampfdruckunterschied des gewöhnlichen Stickoxyds gegen die doppelt markierte «überschwere» Molckelsorte $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ sogar 6–8% betragen sollte³⁾. Diese Erwartung hat sich in vollem Umfang bestätigt. Wir berichten im folgenden über diese Messungen und kommen dabei auch auf die quantitativen Beziehungen zu sprechen, welche die Dampfdrucke der 4 Molekelsorten $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ untereinander zeigen.

Gasdarstellung. – 1. Der zur Synthese des $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ verwendete *schwere Stickstoff* stammte aus den Trennrohranlagen des Instituts und hatte einen Gehalt von 99,3% ^{15}N . Es ist stets damit zu rechnen, dass Gas dieser Herkunft noch durch etwas gewöhnlichen Sauerstoff verunreinigt ist. Der Stickstoff wurde daher mit etwas reinstem Wasserstoff vermischt und mehrere Std. im Kontakt mit einer elektrisch auf 1200° geheizten Platinschlinge belassen. Darauf wurde das gebildete Wasser mit flüssiger Luft und der schwere Stickstoff mit flüssigem Wasserstoff abgetrennt. Der *schwere Sauerstoff* wurde ebenfalls einer Trennrohranlage entnommen. Er enthielt zunächst 99,6% $^{18}\text{O}_2$, der Rest bestand aus ^{17}O . Die Darstellung dieses Gases und die Massnahmen, welche nötig sind, um ein von ^{17}O weitgehend freies Produkt zu erhalten, sollen bei anderer Gelegenheit beschrieben werden.

2. Im Trennrohr-Sauerstoff sind stets Spuren von Kohlendioxyd vorhanden. Sie wurden mit flüssigem Sauerstoff ausgefroren und einer orientierenden Massenanalyse unterworfen. Man fand

$$6,3\% \text{ C}^{16}\text{O}_2, 23,7\% \text{ C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \text{ und } 70,0\% \text{ C}^{18}\text{O}_2,$$

wenn der geringfügige ^{13}C - und ^{17}O -Gehalt vernachlässigt wurde. Es handelt sich also um ein mit ^{18}O weitgehend markiertes Kohlendioxyd. Die Gleichgewichte



werden an den 1000° heissen Platindrähten der Trennanlage offenbar allmählich eingestellt. Wahrscheinlich spielt dabei eine geringfügige Dissoziation des Kohlendioxyds



die entscheidende Rolle für den kinetischen Verlauf des Austauschs. Dieser Umstand wird sich zu einer eleganten Darstellung der Kohlendioxyde $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ und damit auch der Kohlenoxyde $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ausnutzen lassen. Wir hoffen so einen Vergleich der Dampfdrucke von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ durchführen zu können, der in seiner Art ebenso aufschlussreich sein muss wie die vorliegende Untersuchung der isotopen Stickstoffmonoxyde.

3. Der gereinigte schwere Stickstoff und Sauerstoff wurden in Mengen von je 0,35 l in der kürzlich beschriebenen Apparatur⁴⁾ im Hochspannungslichtbogen zu einem Gemisch von $^{15}\text{N}_2$, $^{18}\text{O}_3$ und $^{16}\text{N}_2$, $^{18}\text{O}_4$ vereinigt. Der überschüssige schwere Stickstoff liess sich durch Kühlung des Produkts mit flüssigem Stickstoff wieder abtrennen. Die Oxyde wurden in einen 0,5 l fassenden Zylinder mit Bruchventil übergeführt, in dem sich etwa 20 g feingepulvertes Selen befanden. Es war ausserordentlich wichtig, dieses Material auf das sorgfältigste zu trocknen, weil es schon einige Zeit an der Luft gestanden hatte. Sicher wäre sonst ein durchgreifender ^{18}O -Austausch mit den beträchtlichen Mengen adsorbierten Wassers erfolgt. Deshalb war der Zylinder längere Zeit unter Vakuum in einem Ölbad auf 150° erhitzt worden, ehe man die Stickoxyde zuliess. Auch so erfolgte noch eine messbare Abnahme des ^{18}O -Gehalts, die wir auf die Anwesenheit von H_2O - und SeO_2 -Spuren zurückführen möchten. Bei einer Wiederholung des Versuchs sollte das Selen im Hochvakuum geschmolzen, nach dem Erkalten rasch gepulvert und sofort wieder ins Vakuum gebracht werden, wie wir es schon früher gemacht hatten²⁾. Die Reduktion zum Stickoxyd $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ war bei Raumtemperatur in 60 Std. vollendet, wie die rein blaue Farbe beim Auskondensieren bewies. Das Produkt wurde quantitativ mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff in eine Sublimationsapparatur gebracht. In dieser wurde es zwischen Bädern mit flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff umsublimiert, wobei geringe Spuren Stickstoff von Zeit zu Zeit abgezogen wurden. Ein Nachlauf von ~ 5% wurde gegen Ende der Sublimation zurückbehalten. Darauf

³⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. **42**, 238 (1959).

⁴⁾ K. CLUSIUS, M. VECCHI, A. FISCHER & U. PIESBERGEN, Helv. **42**, 1975 (1959).

Zu 3. Die Dichte des $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ wurde mit der Schwebewaage direkt mit der des gewöhnlichen Stickoxyds verglichen. Das Ergebnis kann zu einer vom Massenspektrometer unabhängigen Bestimmung des ^{18}O -Gehalts benutzt werden:

	Schwebedruck:	Molgewicht:
Gewöhnliches Stickoxyd NO:	176,30 mm Hg	(30,008 berechnet)
Schweres Stickoxyd $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$:	160,71 mm Hg	<u>32,919 gefunden</u>
Berechnet für 100% $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$:		33,001 (theoretisch)
Korrigiert für die Anwesenheit von	1,68% ^{14}N :	- 0,017
Abzug für ^{16}O -Gehalt zum Abgleich, d. h.	3,25% ^{16}O :	<u>- 0,065</u>
	Also Molgewicht:	32,919 wie oben.

Dies entspricht einem Gehalt von 96,75% ^{18}O nach der Gaswaage, während massenspektrometrisch 95,47% gefunden wurden. Das Mittel beider Werte ist **96,11% ^{18}O** , womit auch dieses Isotop ausreichend genau bestimmt ist.

Die weitere Diskussion unserer Ergebnisse basiert also auf der Voraussetzung, dass das schwere Stickoxyd in seinem Stickstoff 98,3% ^{15}N und in seinem Sauerstoff 96,1% ^{18}O enthält.

Ergebnisse und Auswertung

1. Die Messungen wurden in der schon ausführlich beschriebenen Apparatur²⁾ unter Beachtung aller Vorsichtsmassregeln durchgeführt.

Tab. 1 enthält die gemessenen *Tripelpunktdrucke* von NO, ^{15}NO , N^{18}O und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$. Dabei wurde für ^{15}NO der Mittelwert aus den Arbeiten²⁾ und ⁴⁾ angegeben. Eine Umrechnung auf reine isotope Molekelsorten findet sich später in Tab. 4.

Tabelle 1. *Gemessene Tripelpunktdrucke von NO, ^{15}NO , N^{18}O und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$*

Gas	Zusammensetzung		p_{TP} mm Hg	Beobachter
	% ^{15}N	% ^{18}O		
NO (gewöhnlich)	0,4	0,2	$164,38 \pm 0,04$ $164,37 \pm 0,05$	JOHNSTON & GIAUQUE ⁵⁾ Diese Arbeit u. CLUSIUS & SCHLEICH ²⁾
^{15}NO	98,5	0,2	$161,31 \pm 0,05$	CLUSIUS & SCHLEICH ²⁾ ; CLUSIUS VECCHI, FISCHER & PIESBERGEN ⁴⁾
N^{18}O	0,4	99,9	$160,25 \pm 0,05$	CLUSIUS & SCHLEICH ²⁾
$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	98,3	96,1	$157,25 \pm 0,05$	Diese Arbeit

2. Die beobachteten *Dampfdruckwerte* sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie enthält die nach der JOHNSTON-GIAUQUE'schen Dampfdruckformel⁵⁾ für gewöhnliches NO berechneten Temperaturen und die bei diesen NO-Drucken beobachteten Dampfdruckdifferenzen des leichten gegen das schwere Gas. In der vierten Spalte sind die gefundenen Druckverhältnisse der beiden Gase und in der fünften die nach der Gleichung

$$\log (p(\text{NO})/p(^{15}\text{N}^{18}\text{O})) = \frac{7,0793}{T} - 31,80 \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

berechneten Druckverhältnisse angegeben. Die letzte Spalte beweist die ausgezeichnete Wiedergabe der Beobachtungen durch Gl. (1), die für beide $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ -Fraktionen

gleich gut ist. Zugleich ergibt sich aus den Spalten 4 und 5 die Feststellung, dass der relative Dampfdruckunterschied tatsächlich in den Grenzen von 6–8% liegt, wie eingangs vermutet wurde. Dieser Zusammenhang ist auch aus dem $\log(p_1/p_s)$, $1/T$ -Diagramm ersichtlich, das auf Fig. 1 wiedergegeben ist.

Die erwähnte Vermutung geht auf die Erkenntnis zurück, dass der Dampfdruckunterschied des NO gegen isotop markierte Stickoxyde in zwei Anteile aufgespalten werden kann: Einen spezifischen Anteil des Sauerstoffs, der auftritt, wenn ^{16}O durch ^{18}O ersetzt wird, und einen spezifischen Anteil des Stickstoffs, der mit der Substitution von ^{14}N durch ^{15}N verknüpft ist. Für den letzteren Fall haben wir durch Unter-

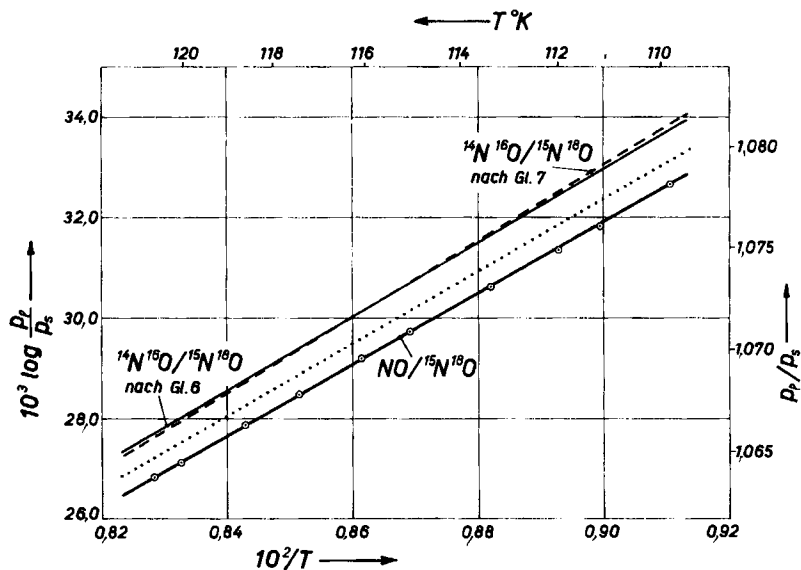


Fig. 1. $\log(p_1/p_s)$, $1/T$ -Diagramm für das Dampfdruckverhältnis von gewöhnlichem Stickstoffmonoxyd zu $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ im Flüssigkeitsgebiet

Die Messpunkte liegen auf der Geraden nach Gl. (1). Bei der Umrechnung auf die reinen Molekelsorten $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ ergibt sich der Verlauf nach Gl. (6). Über die Bedeutung von Gl. (7) und die der gestrichelten Geraden und die gepunktete Gerade siehe den Text.

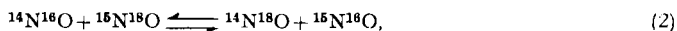
suchung von Gemischen verschiedenen ^{15}NO -Gehalts im System $\text{NO}/^{15}\text{NO}$ die Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes exakt bewiesen⁴⁾. Denn der Dampfdruckunterschied der ^{15}NO -Proben war dem Molenbruch an ^{15}N über den gesamten Mischungsbereich direkt proportional. Man darf annehmen, dass ein entsprechendes Verhalten hinsichtlich des Sauerstoffs im System $\text{NO}/\text{N}^{18}\text{O}$ gilt. In ihm wird ebenfalls der Dampfdruckunterschied dem Molenbruch an ^{18}O im gesamten Mischungsbereich proportional sein. Aus den früheren Messungen²⁾ mit hochprozentigem ^{15}NO und N^{18}O geht ausserdem hervor, dass die Änderung um einen bestimmten Prozentsatz an ^{15}N einen anderen Dampfdruckunterschied bewirkt als die Änderung um den gleichen Prozentsatz an ^{18}O . Wir gehen weiterhin von der Arbeitshypothese aus, dass gleichzeitige Änderungen im Isotopengehalt beider Elemente Stickstoff und Sauerstoff sich in der Wirkung auf die Dampfdruckdifferenz überlagern. Diese Annahme liegt ganz in der Richtung

einer Bemerkung von BIGELEISEN⁷⁾ und führt unmittelbar zu der Voraussage einer Differenz von 6–8% für die Dampfdrucke von NO und ¹⁵N¹⁸O. Im folgenden wird für die Richtigkeit dieser Ansicht bei den isotopen Molekeln ¹⁴N¹⁶O, ¹⁵N¹⁶O, ¹⁴N¹⁸O und ¹⁵N¹⁸O der experimentelle Beweis geliefert.

3. Um diese quantitativen Beziehungen scharf und übersichtlich herauszuarbeiten, ist es zweckmässig, die empirischen Daten, welche an den hochprozentig markierten Präparaten der in Tab. 1 mitgeteilten Zusammensetzung gewonnen worden waren, auf die reinen Molekelsorten umzurechnen. Bei jedem Gas waren die erforderlichen Korrekturen geringfügig und konnten zuverlässig angebracht werden. Wir hatten bereits früher für ¹⁵NO und N¹⁸O eine solche Umrechnung vorgenommen²⁾. Sie wurde jedoch wiederholt, um alle bisher gewonnenen Ergebnisse²⁾⁴⁾ zu verwerten. Steht uns doch jetzt auch die Kenntnis des Systems NO/¹⁵N¹⁸O zur Verfügung, die früher ganz fehlte. Es wurden folgende Voraussetzungen gemacht:

1. Das RAOULT'sche Gesetz gilt an den Rändern des Mischungsbereichs nicht nur für binäre, sondern auch für ternäre und quaternäre Mischungen.

2. Zwischen den einzelnen Molekelsorten der 4 isotopen Stickoxyde herrscht das statistische Gleichgewicht



wodurch ihre relativen Häufigkeiten festgelegt sind.

Dann ergibt sich für den Dampfdruck eines bestimmten Gemisches

$$p(\text{Gemisch}) = \gamma(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) \cdot p(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) + \gamma(^{16}\text{N}^{18}\text{O}) \cdot p(^{16}\text{N}^{18}\text{O}) + \gamma(^{14}\text{N}^{18}\text{O}) \cdot p(^{14}\text{N}^{18}\text{O}) + \gamma(^{16}\text{N}^{16}\text{O}) \cdot p(^{16}\text{N}^{16}\text{O}). \quad (3)$$

Wir erhalten dann folgende Gleichungen für die reinen Molekelsorten:

$$\log(p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})/p(^{16}\text{N}^{16}\text{O})) = \frac{3,0902}{T} - 13,94 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

$$\log(p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})/p(^{14}\text{N}^{18}\text{O})) = \frac{4,4691}{T} - 21,04 \cdot 10^{-3} \quad (5)$$

$$\log(p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})/p(^{15}\text{N}^{18}\text{O})) = \frac{7,3230}{T} - 32,93 \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

Der Unterschied der Gl. (4) und (5) gegen die entsprechenden früher aufgestellten Gleichungen in den Arbeiten²⁾ und⁴⁾ ist unerheblich. Gl. (6) für das Verhältnis ¹⁴N¹⁶O/¹⁵N¹⁸O ist auf Fig. 1 eingetragen. Sie liegt natürlich wegen der Umrechnung auf reine Molekelsorten etwas höher als die mit dem Gas etwas niedrigerer Konzentration direkt gemessene Gerade.

4. Um nun die erwähnte Arbeitshypothese zu prüfen, nach der die gleichzeitige Substitution jedes Isotops im Stickoxyd durch ein anderes – ¹⁴N durch ¹⁵N und ¹⁶O durch ¹⁸O – sich in der Wirkung auf die Dampfdrucke superponieren soll, addiert man Gl. (4) und (5). Dann ergibt sich die Beziehung

$$\log \frac{p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})}{p(^{16}\text{N}^{16}\text{O})} \cdot \frac{p(^{14}\text{N}^{18}\text{O})}{p(^{14}\text{N}^{18}\text{O})} = \frac{7,5593}{T} - 34,98 \cdot 10^{-3} \quad (7)$$

Sie ist als gestrichelte Kurve ebenfalls auf Fig. 1 dargestellt und fällt tatsächlich praktisch mit der Geraden von Gl. (6) zusammen. Dies ist ein recht bemerkenswertes Ergebnis. Es besagt, dass die Gleichungen (6) und (7) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Diese Behauptung erscheint auf den ersten Blick reichlich kühn

⁷⁾ International Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, North-Holland Publishing-Comp. S. 101/102.

und ist nicht sofort überzeugend, weil die korrespondierenden Koeffizienten der rechten Seiten sich in ihrem numerischen Wert merklich unterscheiden. Tatsächlich wird aber in dem untersuchten, ziemlich eng begrenzten Temperaturbereich ein etwas grösserer Koeffizient von $1/T$ durch ein grösseres lineares subtraktives Glied weitgehend kompensiert, so dass sich beide Gleichungen zwar durch ihre etwas verschiedenen Neigungen, aber nur wenig durch ihre Absolutwerte unterscheiden. Dies geht aus der Darstellung auf Fig. 1 schon qualitativ hervor. Wie gut aber die quantitative Übereinstimmung wirklich ist, zeigt Tab. 3. In ihr sind für ganze Temperaturen die Dampfdrucke des gewöhnlichen NO mit den Dampfdruckdifferenzen zwischen $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ angegeben, wie sie sich einmal aus Gl. (7) (Spalte 3) und dann aus Gl. (6) (Spalte 4) berechnen. In der fünften Spalte ist die Differenz der Unterschiede der Dampfdruckwerte nach beiden Gleichungen aufgeführt. Die letzte Spalte gibt diese Abweichung in Prozenten an. Letztere erstreckt sich nur von $-0,30$ bis $+0,36\%$ des Absolutwerts und liegt weit innerhalb der Fehlergrenzen für derartige diffizile Messungen. Der geringfügige Gang von negativen nach positiven Werten ist natürlich auf die um $3,2\%$ verschiedene Neigung der beiden Geraden zurückzuführen.

5. Aus der Feststellung, dass die Gl. (6) und (7) praktisch übereinstimmende Werte liefern, fliesst ein wichtiger Zusammenhang für die Dampfdrucke der vier isotopen Molekeln bei einer bestimmten Temperatur. Man erhält ihn einfach durch Gleichsetzen der linken Seiten von Gleichung (6) und (7):

$$p(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) \cdot p(^{15}\text{N}^{18}\text{O}) = p(^{15}\text{N}^{16}\text{O}) \cdot p(^{14}\text{N}^{18}\text{O}) \text{ für } T = \text{const.} \quad (8)$$

Die Dampfdrucke der vier isotopen Molekelsorten sind also nicht unabhängig voneinander. Es ist vielmehr das Produkt der Dampfdrucke zweier Molekelsorten, gleich dem der beiden anderen, wenn die Summe der Massen den beteiligten Molekelsorten einer Seite ($^{14}\text{N}^{16}\text{O} + ^{15}\text{N}^{18}\text{O} = 63 \text{ M.E.}$) gleich der Massensumme der anderen Seite ist ($^{15}\text{N}^{16}\text{O} + ^{14}\text{N}^{18}\text{O} = 63 \text{ M.E.}$).

6. Nach unseren Messungen ist es ganz sicher, dass für die Dampfdruckverhältnisse ein multiplikativer Zusammenhang nach Gl. (7) bzw. (8) besteht. Man könnte auch daran denken, dass sich die relativen Dampfdruckdifferenzen additiv verhalten. Die Frage ist schon früher gelegentlich angeschnitten worden⁸⁾. Sie konnte bisher nicht allgemein entschieden werden, weil bei den meisten Systemen die Isotopeneffekte viel zu klein sind. Man setze z. B. für ein Gas

$$(p_1/p_s)_1 = 1 + (\Delta p/p_s)_1 = 1 + \epsilon \text{ mit } \epsilon \ll 1 \quad (9)$$

und für ein zweites damit isotopes Gas

$$(p_1/p_s)_2 = 1 + (\Delta p/p_s)_2 = 1 + \delta \text{ mit } \delta \ll 1$$

Bei additivem Verhalten resultiert für das dritte isotope Gas

$$(p_1/p_s)_{3a} = 1 + \epsilon + \delta, \quad (10)$$

bei einem multiplikativen Zusammenhang jedoch

$$(p_1/p_s)_{3m} = 1 + \epsilon + \delta + \epsilon\delta \quad (11)$$

Beide Beziehungen unterscheiden sich nur um das Glied $\epsilon\delta$, das, wie gesagt, meist zu klein ist, um mit Sicherheit nachgewiesen zu werden. Bei den Stickoxyden erreicht der ϵ -Wert jedoch im Mittel den Betrag $0,03$ für Stickstoff und δ den Wert $0,04$ für Sauerstoff, so dass $\epsilon + \delta = 0,07$ und $\epsilon\delta = 0,0012$ wird, d. h. $\sim 1,7\%$ des

⁸⁾ J. KIRSHENBAUM & H. C. UREY, J. chem. Physics **10**, 706 (1942).

Tabelle 2. Dampfdrucke von Stickstoffmonoxid NO und zugehörige gemessene Dampfdruckdifferenz für die Molekel $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ (94,58% $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$; 3,74% $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$; 1,62% $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$; 0,06% $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$) Vergleich der beobachteten und nach Gl. 1 berechneten Druckerhältnisse

Fraktion	T°K	p(NO) mm Hg	p(NO)-p($^{15}\text{N}^{18}\text{O}$) mm Hg	$\left(\frac{p(\text{NO})}{p(^{15}\text{N}^{18}\text{O})}\right)_{\text{beob}}$	$\left(\frac{p(\text{NO})}{p(^{15}\text{N}^{18}\text{O})}\right)_{\text{ber}}$ nach Gl. 1	$\left(\frac{p(\text{NO})}{p(^{15}\text{N}^{18}\text{O})}\right)_{\text{ber}} - \left(\frac{p(\text{NO})}{p(^{15}\text{N}^{18}\text{O})}\right)_{\text{beob}}$
II	109,83	172,58	12,50	1,0781	1,0781	-
II	111,17	208,36	14,72	1,0760	1,0762	+0,0002
II	112,02	234,60	16,35	1,0749	1,0750	+0,0001
II	113,38	281,95	19,21	1,0731	1,0731	-
I	115,05	351,06	23,23	1,0709	1,0709	-
II	116,08	400,67	26,05	1,0695	1,0695	-
I	117,46	426,29	30,23	1,0678	1,0678	-
II	118,64	550,89	34,24	1,0663	1,0663	-
I	120,14	659,35	39,93	1,0644	1,0644	-
II	120,74	707,00	42,34	1,0637	1,0637	-

Tabelle 3. Vergleich der nach Gl. (6) bzw. (7) berechneten Dampfdruckunterschiede von $p(^{14}\text{N}^{18}\text{O})$ und $p(^{15}\text{N}^{18}\text{O})$ bei ganzen Temperaturen

T°K	mm Hg p(NO)	p($^{14}\text{N}^{18}\text{O}$)-p($^{15}\text{N}^{18}\text{O}$) mm Hg nach Gl.(7)	p($^{14}\text{N}^{18}\text{O}$)-p($^{15}\text{N}^{18}\text{O}$) mm Hg nach Gl.(6)	$\Delta\Delta p$ mm Hg (Gl. 7 - Gl. 6)	% Abweichung von Gl. (7)
110	176,83	13,22	13,18	+0,04	-0,30
111	203,58	15,81	15,78	+0,03	-0,19
112	233,77	16,86	16,83	+0,03	-0,18
113	267,76	18,86	18,83	+0,03	-0,16
114	305,92	21,29	21,28	+0,01	-0,05
115	348,70	23,85	23,85	0,00	$\pm 0,00$
116	396,51	26,63	26,64	-0,01	+0,04
117	449,84	29,67	29,69	-0,02	+0,07
118	509,22	32,98	33,03	-0,05	+0,15
119	575,18	36,59	36,68	-0,09	+0,25
120	648,30	40,49	40,60	-0,11	+0,27
121	729,23	44,72	44,88	-0,16	+0,36

Wertes von $\varepsilon + \delta$ ausmacht. Unsere Messungen sind so genau, dass wir diesen Betrag erfassen können, weil nach Tab. 3 die Diskrepanz der Gl. (6) und (7) innerhalb von $\pm 0,3\%$ liegt.

Um dieses Ergebnis zu veranschaulichen, haben wir den Ausdruck

$$1 + \frac{p(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) - p(^{15}\text{N}^{16}\text{O})}{p(^{15}\text{N}^{16}\text{O})} + \frac{p(^{14}\text{N}^{18}\text{O}) - p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})}{p(^{14}\text{N}^{18}\text{O})} \quad (12)$$

in Fig. 1 eingetragen. Man erhält die punktierte Gerade, die offensichtlich mit der nach Gl. (6) für $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ gefundenen Geraden *nicht* zusammenfällt, sondern um den Betrag $\varepsilon\delta$ tiefer liegt. Eine additive Gesetzmässigkeit existiert also nicht.

7. Übrigens führen die früher für die Molekelsorten $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$ gefundenen Formeln der Dampfdrucke auf einen der Gl. (8) analogen Zusammenhang. Denn es wurde festgestellt²⁾, dass die relative Dampfdruckdifferenz von $^{14}\text{N}_2$ gegen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ sehr nahe halb so gross wie die von $^{14}\text{N}_2$ gegen $^{15}\text{N}_2$ ist. Dies entspricht der Beziehung:

$$(p(^{14}\text{N}^{15}\text{N}))^2 = p(^{14}\text{N}_2) \cdot p(^{15}\text{N}_2) \quad (13)$$

Auch hier gilt die diskutierte Bedingung für die Massensummen, wie man sofort übersieht.

8. Wir benutzen noch die Gl. (4), (5) und (6), um die Eigenschaftsunterschiede für die reinen Molekelsorten der vier Stickoxyde auszurechnen. Dies ist in Tab. 4 geschehen. Auch für die Schmelz- und Siedetemperaturen ist die Grösse der Effekte höchst auffallend.

Tabelle 4. Eigenschaftsunterschiede der reinen isotopen Molekelsorten $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$

	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$
Tripelpunktspannung in mm Hg	164,39	161,26	160,28	157,04
Differenz der Schmelztemperatur $T_{c,s} - T_{c,c}$	(109,49°K)*	0,099°	0,139°	0,222°
Differenz der Siedepunkte $T_{s,s} - T_{s,l}$	(121,49°K)*	0,228°	0,313°	0,528°
Differenz der Verdampfungswärmen ($L_s - L_l$) cal/mol	(3292,6)*	14,1	20,4	33,5

*) Absolutwerte nach JOHNSTON & GIAUQUE.

Praktische Folgerungen

1. Ähnlich wie früher²⁾ sollen jetzt noch die beim Dampfdruck der Stickoxyde auftretenden Trennfaktoren mit denen anderer zweiatomiger Gase ähnlichen Siedepunktes verglichen werden. Dafür ist Fig. 2 geeignet, auf der das Verhältnis des Dampfdrucks des leichten Isotops zu dem des schweren gegen $1/T$ aufgetragen ist. Man erhält bei dieser Darstellung wegen

$$\ln p_l/p_s \approx \Delta p/p_s \approx a/T - b \quad (14)$$

wieder praktisch Geraden und gewinnt den Vorteil, dass die beiden ersten Stellen der Ordinate hinter dem Komma unmittelbar den prozentualen relativen Dampfdruckunterschied angeben.

Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf gemessene Werte. Die gestrichelten Geraden sind dagegen unter plausiblen Annahmen aus den gemessenen Beziehungen abgeleitet und bedürfen noch der Bestätigung. So haben wir die Angaben für die Stickoxyde hinsichtlich des sehr seltenen, aber äusserst wichtigen Isotops ^{17}O ergänzt, indem noch die Geraden für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}/^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ aufgenommen wurden. Ihre Festlegung geschah nach den in der vorliegenden

Arbeit vertretenen Gesichtspunkten. Es wurde angenommen, dass der spezifische Einfluss des ^{17}O auf den Dampfdruck halb so gross wie der des ^{18}O ist, weil bei ihm die Massendifferenz gegen ^{16}O auch nur halb so gross ist. Dadurch ergibt sich sofort die Gerade für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{17}\text{O}$. Durch Kombination dieser Geraden mit der für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ erhält man diejenige für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{17}\text{O}$. Entsprechend wurde die Gerade für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ aus den beiden Geraden für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ermittelt. Schliesslich ergab sich die Gerade für $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ durch Verdoppelung der Ordinaten der Geraden für $^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Selbstverständlich existieren noch weitere Beziehungen für die Dampfdrucke der Stickoxyde untereinander, z. B. für $^{14}\text{N}^{17}\text{O}/^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ und dergleichen. Sie blieben in der Darstellung unberücksichtigt, weil sie sich aus den anderen Geraden unmittelbar ergeben.

2. Die ungewöhnliche Stellung der Stickoxyde springt in dieser Darstellung sofort in die Augen, so dass nach wie vor die Rektifikation dieses Gases die bisher beste Grundlage für die Darstellung der Isotope ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O abgibt. Diesem Verfahren kommt noch ein einzigartiger Umstand zu Hilfe, der für das Stickoxyd charakteristisch ist und bei den anderen Systemen der Fig. 2 fehlt: Er besteht in der unerwarteten Beobachtung, dass sich das Gleichgewicht Gl. (2) zwischen den einzelnen isotopen Molekelsorten des Stickoxyds bei tiefen und hohen Temperaturen überraschend schnell einstellt. Dadurch müssen in einer mit Stickoxyd betriebenen Rektifikationssäule stets automatisch optimale Betriebsbedingungen herrschen. Denn entsprechend der statistischen Verteilung kann sich bei der Rektifikation der Dampfdruckunterschied von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ auswirken, sobald die Konzentration von $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ merkliche Werte erreicht. Dieser Vorzug fehlt den mit CO oder N_2 oder O_2 oder CH_4 arbeitenden Systemen ganz. Zur Einstellung des statistischen Gleichgewichts ihrer isotopen Molekelsorten muss das Gas der Kolonne entzogen und mit oder ohne Katalysator auf hohe Temperatur gebracht und darauf abgekühlt und der Kolonne wieder zugeführt werden. Selbst dann bleibt der maximal zu erreichende Trenneffekt stets noch unter dem schlechtesten, der für Stickoxyd beobachtet wird, nämlich dem für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{18}\text{O}$. Ausserdem muss man bemerken, dass sich eine derartige erzwungene Gleichgewichtseinstellung nur an wenigen Punkten einer Kolonne vornehmen lässt. Beim Stickoxyd dagegen findet sie praktisch an jeder Stelle der Betriebssäule statt.

Für die Behauptung, dass die Gleichgewichtseinstellung spontan eintritt, sind wir den Beweis noch schuldig. In unveröffentlichten Versuchen konnten wir feststellen, dass die Löslichkeit von festem NO_2 in flüssigem NO bei 112°K sehr gering ist und an der Grenze der Nachweisbarkeit liegt. Trotzdem findet ein merklicher Austausch statt, wenn $^{15}\text{NO}_2$ mit gewöhnlichem NO in gleichen Molmengen zusammengegeben wird. Nach 1 Std. war der anfängliche ^{15}N -Gehalt des Dioxyds von 1,91% ^{15}N auf 1,77% gesunken. Es wurde peinlich darauf geachtet, dass sich ausser NO keine anderen Stickoxyde in der Gasphase befanden. Nach diesem Versuch würde also die Anwesenheit geringer NO_2 -Mengen in einer Rektifikationskolonne das Gleichgewicht zwischen den isotopen Stickoxyden sicher einstellen, ganz analog wie es im Gas der Fall ist⁹⁾. Von besonderer Wichtigkeit ist weiter die Feststellung, dass bei Zimmertemperatur im Stickoxydgas das fragliche Gleichgewicht (2) innerhalb von 1 Minute praktisch vollkommen eintritt, auch wenn nicht ausdrücklich NO_2 zugefügt wurde¹⁰⁾.

⁹⁾ E. LEIFER, J. chem. Physics **8**, 301 (1940).

¹⁰⁾ Freundliche persönliche Mitteilung von Prof. W. SPINDEL; erscheint gemeinsam mit M. J. STERN in J. chem. Physics.

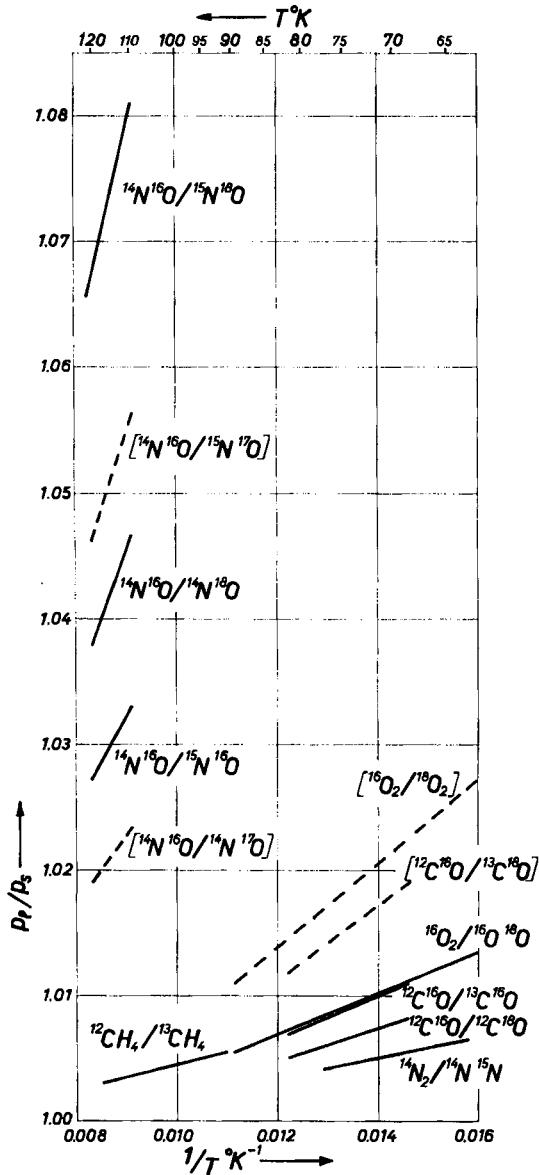


Fig. 2. Dampfdruckverhältnisse für verschiedene isotope Molekelsorten im Flüssigkeitsbereich, wobei der abnorm grosse Isotopeneffekt bei den Stickstoffmonoxyden hervortritt

Ob diese merkwürdige und nicht vorausgesehene Reaktion auf die katalytische Wirkung von dimerem $(\text{NO})_2$ oder von doch vorhandenen NO_2 -Spuren zurückzuführen ist, harret noch der Aufklärung. Gegenwärtig sieht es so aus, als ob die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den vier isotopen Stickoxyden überhaupt kaum verhindert werden kann, was für ihre Verwendung zur Isotopentrennung nur von Vorteil ist.

3. Ein weiterer glücklicher Zufall will es, dass der kleinere Trennfaktor beim $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ mit dem höheren Gehalt von 0,37% ^{15}N im natürlichen Stickoxyd gekoppelt ist, während die geringere natürliche Konzentration von 0,21% ^{18}O im Stickoxyd durch den erheblich grösseren Trennfaktor von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ weitgehend wettgemacht wird. Bei richtiger Ausnutzung dieser Tatsachen kann die $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ -Bildung optimal gemacht werden, was sich auf die Transportverhältnisse günstig auswirkt.

4. Die Grundlagen für das Rektifikationsverfahren dürften jetzt genügend klar gestellt sein. Damit glauben wir einen ersten Meilenstein erreicht zu haben, von dem aus die weitere Forschung zwei verschiedene Wege einzuschlagen hat. Der eine führt zur technologischen Ausgestaltung des Rektifikationsprozesses, wobei noch zahlreiche praktische Teilprobleme zu lösen sind. Auf dem anderen Weg muss man zu einem tieferen Verständnis des abnorm grossen Isotopeneffekts überhaupt vorzudringen versuchen. Wenn auch mit dem früher gegebenen Hinweis auf die Dimerisation dieser eigenartigen Verbindung ein gewisser Ansatzpunkt für eine Erklärung gewonnen ist, so sind die eigentlichen theoretischen Hintergründe für die bemerkenswerten Dampfdruck-Eigenschaften des stabilen Radikals Stickoxyd doch noch weitgehend in Dunkel gehüllt. Immerhin muss die Lösung dieses Problems eng mit der Konstitution des dimeren Stickoxyds verknüpft sein. Für $(\text{NO})_2$ wurde u. a. die Struktur eines ebenen Rechtecks von 1,10 und 2,38 Å Seitenlänge angenommen¹¹⁾. Wir neigen sogar zu der Auffassung, dass eine symmetrisch-quadratische Anordnung auftritt, bei der die Ecken abwechselnd mit N- und O-Atomen besetzt sind. Die rasche Einstellung des isotonen Gleichgewichts (2), das nur eine Aktivierungswärme von wenigen Kilokalorien beanspruchen kann, was für Atom- und Radikal-Reaktionen charakteristisch ist, lässt sich mit einer derartigen Konfiguration besonders gut in Einklang bringen.

Dem *Schweizerischen Nationalfonds* danken wir für die nachhaltige Unterstützung dieser Untersuchung. Ebenso danken wir der *Stiftung für Wissenschaftliche Forschung* für Geldmittel zur Anschaffung vorangereicherter Isotope. Herr U. PIESBERGEN half bei den Dampfdruckmessungen, wofür wir auch hier unseren herzlichen Dank aussprechen.

Zusammenfassung

1. Die Herstellung der doppelt markierten Molekelsorte $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ wird beschrieben.
2. Die Dampfdrucke dieses Gases werden zwischen Schmelz- und Siedepunkt mit denen des gewöhnlichen Stickoxyds verglichen. Es ergibt sich die vermutete, abnorm grosse Dampfdruckdifferenz von 6–8%.
3. Durch eine geringfügige Extrapolation der neuen Dampfdruckwerte für $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ und der früher gemessenen Werte für ^{15}NO und N^{18}O auf 100% erhält man folgende Beziehungen für die Dampfdrucke der reinen Molekelsorten:

$$\log (p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})/p(^{15}\text{N}^{16}\text{O})) = \frac{3,0902}{T} - 13,94 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

$$\log (p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})/p(^{14}\text{N}^{18}\text{O})) = \frac{4,4691}{T} - 21,04 \cdot 10^{-3} \quad (5)$$

$$\log (p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})/p(^{15}\text{N}^{18}\text{O})) = \frac{7,3230}{T} - 32,93 \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

¹¹⁾ W. J. ORVILLE-THOMAS, J. chem. Physics **22**, 1267 (1954).

4. Zwischen diesen Gleichungen besteht ein interessanter Zusammenhang, der sich ergibt, wenn man Gl. (4) und (5) addiert:

$$\log \frac{p(^{14}\text{N}^{16}\text{O})}{p(^{15}\text{N}^{16}\text{O})} \cdot \frac{p(^{14}\text{N}^{18}\text{O})}{p(^{14}\text{N}^{18}\text{O})} = \frac{7,5593}{T} - 34,98 \cdot 10^{-3} \quad (7)$$

Es stellt sich heraus, dass Gl. (7) sich von Gl. (6) nur um 3,2% in der Neigung unterscheidet, was innerhalb der Fehlergrenzen liegt, aber sonst bis auf $\pm 0,3\%$ dieselben Absolutwerte für die Dampfdruckdifferenzen liefert. Danach besteht für die Dampfdrucke der vier isotopen Molekelsorten des Stickoxyds der Zusammenhang

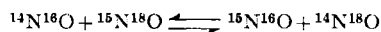
$$p(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) \cdot p(^{15}\text{N}^{18}\text{O}) = p(^{15}\text{N}^{16}\text{O}) \cdot p(^{14}\text{N}^{18}\text{O}) \text{ für } T = \text{const} \quad (8)$$

Auf die daraus sich ergebenden Folgerungen wird näher eingegangen.

5. Die wichtigsten Eigenschaftsunterschiede der 4 isotopen Molekelsorten sind folgende:

	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$
Tripelpunktspannung in mm Hg	164,39	161,26	160,28	157,04
Differenz der Schmelztemperaturen $T_{e,s} - T_{e,l}$	109,49°K	0,099°	0,139°	0,222°
Differenz der Siedetemperaturen $T_{s,s} - T_{s,l}$	121,49°K	0,228°	0,313°	0,528°
Differenz der Verdampfungswärmen $I_{s,l} - L_1$ cal/Mol	3292,6	14,1	20,4	33,5

6. Nach Ergebnissen amerikanischer Autoren stellt sich bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht



spontan ein. Nach eigenen Versuchen ist diese Reaktion auch bei tiefen Temperaturen im Kondensat gesichert, zum mindesten wenn Spuren von NO_2 anwesend sind. Diese Beobachtungen sind von besonderer Tragweite für die Brauchbarkeit des Stickoxyds zur Darstellung der Isotope ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O durch Rektifikation.

Physikalisch-chemisches Institut
der Universität Zürich