

relativement long du fait du temps d'irradiation nécessaire et des expéditions si l'on ne dispose pas sur place d'une pile atomique.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE, COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

RÉSUMÉ

Le microdosage par polarographie, par spectrophotométrie et par activation aux neutrons thermiques est appliqué à la détermination de la teneur en cobalt d'une fonte. Une étude comparative des trois procédés est faite.

Le dosage par activation aux neutrons est le plus simple, celui par spectrophotométrie est le plus sensible et le plus précis, et la méthode polarographique est la plus rapide.

Les divers procédés, basés sur des principes totalement différents, donnent des résultats sensiblement identiques, mais avec des marges d'erreur différentes.

Laboratoire de Chimie Minérale,
de Chimie Analytique et de Microchimie
de l'Université de Genève

159. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXX. Die Dampfdruckdifferenz von $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ zwischen Schmelz- und Siedepunkt¹⁾

von K. Clusius, F. Endtinger und K. Schleich

(27. V. 60)

1. Die Dampfdruckdifferenz der Methane $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ könnte für die Gewinnung des schweren Kohlenstoffisotops durch Rektifikation Bedeutung erlangen, wenn man an die ungeheuren Methanmengen denkt, die von Seiten der Petrochemie zur Verfügung stehen. Die Grossanlagen zur Methanverflüssigung, die teils schon erstellt sind, teils sich im Bau befinden, um Tanker zu beschicken, schaffen günstige Voraussetzungen für einen derartigen Prozess. Die Dampfdruckdifferenz müsste allerdings genügend gross sein, im besten Falle grösser als bei den isotopen Molekelsorten anderer Kohlenstoffverbindungen, z. B. den Kohlenoxyden $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, bei denen sie in der Nähe des Schmelzpunktes rund 1,1% beträgt²⁾. Bisher liegen für Methan Messungen aus drei Laboratorien vor, die jedoch zu recht verschiedenen Ergebnissen geführt haben. Dadurch ist eine unbefriedigende Situation entstanden, die ein abschliessendes Urteil über die praktische Brauchbarkeit der CH_4 -Rektifikation erschwert.

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXIX: Helv. 42, 2654 (1959).

²⁾ T. F. JOHNS, A. E. R. E. GP/R 2166 (1957); Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 74ff.

2. Russische Forscher kamen auf Grund von RAYLEIGH-Destillationen mit gewöhnlichem Methan zu einer günstigen Bewertung der Sachlage³⁾. Sie stellten ihre Ergebnisse zwischen Schmelz- und Siedepunkt durch die Funktion dar

$$\ln(p_L/p_S) = 0,00396 + \frac{0,6686}{T} \quad (1)$$

Danach würde der Dampfdruckunterschied beim Schmelzpunkt 1,1% betragen, also etwa so gross sein wie bei den Kohlenoxyden.

Eine deutsche Arbeitsgruppe gab eine von Gl. (1) stark abweichende Beziehung an⁴⁾:

$$\log(p_L/p_S) = \frac{4,19855}{T} + 0,077507 \log T - 0,19588. \quad (2)$$

Sie liefert beim Schmelzpunkt einen Druckunterschied von nur 0,48%. Zur Messung wurde der Dampfdruck eines Methans, das etwa 10% ¹³CH₄ enthielt, mit dem des gewöhnlichen Methans verglichen. Die Beobachtungen wurden auf reines ¹³CH₄ mit dem RAOULT'schen Gesetz umgerechnet.

Schliesslich liegen Werte aus dem Atomforschungszentrum Harwell vor. Hier fand JOHNS²⁾ für das Flüssigkeitsgebiet die Gleichung

$$\ln(p_L/p_S) = 85,0/T^2 - 0,442/T, \quad (3)$$

welche für den Schmelzpunkt einen Druckunterschied von 0,5% ergibt. Der Autor benutzte Proben mit 28,38%, 49,00% und 70,78% ¹³CH₄ und extrapolierte die Ergebnisse auf reine Gase mit dem RAOULT'schen Gesetz.

Wie verschieden diese Gleichungen wirklich sind, erkennt man besonders deutlich aus den Zahlen für den Unterschied der Verdampfungswärmen der beiden isotonen Molekeln, den sie liefern. Er beträgt am Schmelzpunkt 1,3 cal/Mol nach Gl. (1), 5,2 cal/Mol nach Gl. (2) und schliesslich 2,84 cal/Mol nach Gl. (3).

3. Wie schon JOHNS bemerkt, sind derartige Dampfdruckmessungen vor allem drei Fehlerquellen unterworfen: mangelnde Reinheit der Messgase, mangelnde Temperaturgleichheit der isotonen Kondensate, Fehler bei der massenspektroskopischen Analyse, und viertens, wie wir hinzufügen wollen, Fehler bei der Druckmessung selbst. – Verunreinigungen in den Gasen sind natürlich verhängnisvoll und manchmal schwierig zu entdecken. Das Unerwartete ist hier die Regel. Wiederholung der Reinigungsoperationen, die zweckmässig variiert werden, und eine anschliessende Prüfung auf Unveränderlichkeit der Ergebnisse schützen meistens vor unliebsamen Überraschungen. Wertvoll ist die Gaswaage zur Feststellung von Beimengungen anderen Molgewichts, am besten aber die direkte Untersuchung des Tripelpunktsdrucks in der Apparatur selbst. – Temperaturgleichheit der Kondensate kann durch eine geeignete Konstruktion der Messapparatur gewährleistet werden. Dabei scheint uns der Ausweg mancher Autoren, dem Mess-System eine grosse Wärmekapazität zu geben, prinzipiell nicht richtig zu sein. Nach den Gesetzen der Fortpflanzung der Wärme ist die Dauer des Temperatúrausgleichs bei einem zylindrischen Körper vorgegebener Länge dem Quadrate des Radius proportional. Die thermischen Stö-

³⁾ G. G. DEVYATYKH & A. D. ZORIN, *Zhur. Fiz. Khim.* **30**, 1133 (1956); s. a. *Chem. Abstr.* **50**, 16228b (1956).

⁴⁾ W. GROTH, H. IHLE & A. MURRENHOF, *Z. Naturforsch.* **9a**, 805 (1954).

rungen durch die Umgebung greifen nun wesentlich an der Oberfläche an, die annähernd der Lineardimension proportional ist. Der innere Wärmeausgleich vollzieht sich daher im kleinen Mess-System rascher als im grossen, denn die Zeitkonstante des Vorgangs muss annähernd proportional der Lineardimension sein. Dazu kommt als ein weiterer Nachteil des grösseren Thermostaten seine Empfindlichkeit gegen Temperaturfluktuationen. Diese verlaufen in einem System grosser Wärmekapazität langsamer, was gewöhnlich als Vorzug gilt. Die Theorie der Wärmeleitung und die Erfahrung lehren aber, dass die Wärmewelle mit der langsamsten Periode in einer bestimmten Richtung am weitesten vordringt. Im kleineren System, das wegen seiner kleineren Wärmekapazität kürzerperiodische Regelvorgänge erfordert, ist die Dämpfung der Temperaturfluktuationen daher viel besser. – Fehler bei der Massenanalyse können bekanntermassen sehr verschiedene Ursachen haben. Sie werden bei der Umrechnung auf reine isotope Gase proportional $1/\Delta\gamma$ vergrössert, wenn $\Delta\gamma$ die Differenz der Molenbrüche von Standardgas und isotoner Probe bedeutet. Man wird daher diese Differenz möglichst gross zu machen suchen, also möglichst reine isotope Gase verwenden. Bei grossen und kleinen Molenbrüchen des Isotopengehalts lässt sich erfahrungsgemäss der Einfluss der massenspektroskopischen Fehler auf das Endergebnis am besten unterdrücken. Allerdings muss man meist eine mühsame Isotopentrennung durchführen, was nicht jedermanns Sache ist. Will man dieser Beschwerlichkeit aus dem Wege gehen, so handelt man dafür mit der Gefahr einer Vergrösserung des massenspektroskopischen Fehlers gleich zwei weitere Schwierigkeiten ein: Einmal braucht man für dieselbe Genauigkeit eine um $1/\Delta\gamma$ bessere Übereinstimmung der Kondensattemperaturen, und zum andern muss man im gleichen Verhältnis die Empfindlichkeit der Differenz-Druckmessung vergrössern. – Wir haben bisher zur Druckmessung an dem klassischen Instrument, dem Quecksilbermanometer, festgehalten, weil seine Eigenarten am besten bekannt sind und seine Empfindlichkeit für reinen Isotopen eben noch reicht. Auf Grund der weiter unten beschriebenen Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit denen von JOHNS sind wir zu der Überzeugung gekommen, dass die von ihm benutzten Metallbalgmanometer mit optischer Ablesung ebenfalls sehr brauchbare Instrumente sind. Dagegen scheint uns eine endgültige Bewertung der Zuverlässigkeit elektronisch arbeitender Membranmanometer gegenwärtig noch nicht möglich. Es ist auffallend, dass verschiedene mit diesen Instrumenten gewonnene Daten sich im Laufe der Zeit als verbesserungsbedürftig herausgestellt haben.

Allen diesen Überlegungen war teils durch die früher beschriebene Konstruktion der Messapparatur⁵⁾, teils durch die im folgenden mitgeteilte Arbeitsweise Rechnung getragen worden, als wir zur Wiederholung der $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ -Messungen schritten.

Gasdarstellung, Analysen und Temperaturmessung. – 1. *Gewöhnliches Methan* CH_4 aus einer Bombe wurde zunächst einer gründlichen Waschung mit 30-proz. KOH-Lauge und Trocknung durch KOH-Pastillen unterworfen. Darauf kondensierte man es mit flüssiger Luft und pumpte zugleich die Hauptmenge des beigemengten Stickstoffs und Wasserstoffs ab. Diese Verunreinigungen lassen sich wegen des ausserordentlichen Lösungsvermögens von flüssigem und festem (!) Methan für gasförmige Beimengungen auf so einfachem Wege allerdings nicht quantitativ beseitigen. Es folgte daher eine Rektifikation in einer Füllkörperkolonne, die mit flüssigem Sauerstoff gekühlt war. Solange das Methan in der Blase ruhig siedet, sind sicher noch Verunrei-

⁵⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, *Helv. 41*, 1342 (1958).

nigungen tieferen Siedepunkts gelöst. Sind diese entfernt, so erfolgt das Sieden stossweise. Es muss durch Minderung der Blasenheizung verhindert und in eine Phase ruhigen Verdunstens übergeleitet werden. Das Rücklaufverhältnis bleibt bei richtiger Konstruktion von Blase und Heizspirale auch dann noch genügend gross. Nach Verwerfung einer Kopf- und Endfraktion wurde die Rektifikation mit der Mittelfraktion wiederholt. Die zweiten Kopf- und Endfraktionen wurden gemischt und dienten als «Deckelgas», die Mittelfractionen als Thermometergas für die eigentlichen Messungen. Ihr Tripelpunkt-Druck war von ausgezeichneter Schärfe und stimmte mit den neueren Literaturwerten gut überein; CLUSIUS-BÜHLER⁶⁾ 87,69 mm Hg; N. B. S.⁷⁾ 87,60 mm Hg; STAVELEY-GUPTA⁸⁾ 87,75 mm Hg; CLUSIUS-PIESBERGEN-VARDE⁹⁾ 87,75 mm Hg; diese Arbeit 87,73 mm Hg. Ältere Angaben halten wir für überholt.

Schweres Methan $^{13}\text{CH}_4$ war früher schon in grosser Reinheit dargestellt worden⁶⁾. $\frac{1}{3}$ Liter dieses Materials wurde nach orientierenden Messungen nochmals sorgfältig in einer Mikrokolonne rektifiziert, ehe die endgültigen Untersuchungen ausgeführt wurden. Der Tripelpunkt-Druck war scharf und betrug 87,62 mm Hg. Früher war er zu 87,65 mm Hg gefunden worden⁶⁾.

2. Zur Analyse wurden 3–4 ml Methan mit der 4 bis 5-fachen Menge reinsten Sauerstoffs vermischt und an einer glühenden Platinschlinge quantitativ verbrannt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff vom Sauerstoffüberschuss getrennt, worauf die Ausfrieretasche auf -80° erwärmt wurde, um das gebildete Kohlendioxyd trocken abziehen zu können. Sein ^{13}C -Gehalt wurde mit einem Atlas-Spektrometer, Type CH₄, gemessen. Zwischen den einzelnen Messungen musste das Instrument sorgfältig ausgeheizt werden, um alle Gedächtniseffekte zu beseitigen.

Für das gewöhnliche Methan ergab sich eine Konzentration von 1,08% ^{13}C , wenn man an der Spitze für die Masse 45 eine Korrektur von 0,08% für die $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ -Molekeln anbrachte, die mit $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ massengleich sind. Der Wert entspricht dem ^{13}C -Gehalt rezenter Pflanzen¹⁰⁾, in Übereinstimmung mit der Herkunft des Bombenmethans aus einer biologischen Kläranlage. Das schwere Methan zeigte einen Gehalt von 99,05% ^{13}C , wobei die Anwesenheit der Molekelsorten $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ mitberücksichtigt ist, die allerdings wenig ins Gewicht fallen. – Der Deuteriumgehalt beider Methane lag unter 0,1%, sein Einfluss konnte vernachlässigt werden.

3. Die Temperatur wurde aus der Dampfdruckformel des Bureau of Standards⁷⁾ abgeleitet:

$$\text{CH}_4: \log p = 7,55073 - 483,22/T - 0,0030686 T. \quad (4)$$

Mit dem oben mitgeteilten Wert für den Tripelpunkt-Druck von 87,73 mm Hg liefert sie den Schmelzpunkt zu $T_e^L = 90,67^\circ\text{K}$. JOHNS benutzte eine von HENNING angegebene Gleichung, die er geringfügig modifizierte, um Druck und Temperatur am Tripelpunkt mit den Angaben der Sublimationskurve in Übereinstimmung zu bringen¹¹⁾:

$$\text{CH}_4: \log p = -574,370/T - 2,8715 \log T + 13,9030. \quad (5)$$

Gl. (4) und (5) ergeben bei demselben Druck einen Temperaturunterschied von $\sim 0,1^\circ$. Diese Differenz ist an sich nicht unbedeutend, aber viel zu gering, um die Änderung des Verhältnisses $p(^{13}\text{CH}_4)/p(^{12}\text{CH}_4)$ mit der Temperatur merklich zu beeinflussen. Dies sei ausdrücklich bemerkt, um der Auffassung vorzubeugen, der geringe, später diskutierte Unterschied zwischen unseren Ergebnissen und denen von JOHNS könnte in der Verwendung verschiedener Dampfdruckformeln für das gewöhnliche Methan seine Ursache haben. Dies ist nicht zutreffend. Gleichwohl darf nicht vergessen werden, dass die Dampfdruckkurve des Methans heute noch nicht mit derselben Zuverlässigkeit bekannt ist wie etwa die des Stickstoffs oder Sauerstoffs.

⁶⁾ K. CLUSIUS & H. H. BÜHLER, Z. Naturforsch. 9a, 776 (1954).

⁷⁾ G. T. ARMSTRONG, F. G. BRICKWEDDE & R. B. SCOTT, J. Res. nat. Bur. Standards 55, 39 (1955).

⁸⁾ L. A. K. STAVELEY & A. K. GUPTA, Trans. Farad. Soc. 45, 50 (1949).

⁹⁾ K. CLUSIUS, U. PIESBERGEN & E. VARDE, Helv. 42, 2356 (1959).

¹⁰⁾ S. z. B. K. RANKAMA, Isotope Geology, Pergamon Press, London 1954, S. 191.

¹¹⁾ Freundliche persönliche Mitteilung von Herrn T. F. JOHNS.

Ergebnisse

1. Wie früher bei anderen Isotopen Systemen wurde die Dampfdruckdifferenz zwischen $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ unmittelbar in Abhängigkeit vom Dampfdruck des gewöhnlichen Gases, hier des CH_4 , gemessen. Alle seinerzeit beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen wurden beachtet. Tab. 1 vereinigt die gefundenen Werte, die graphisch für das Verhältnis p_L/p_S in Abhängigkeit von $1/T$ auf Fig. 1 dargestellt sind. Nach einer Ausgleichsrechnung können sie durch die Beziehung

$$(\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4)_{\text{beob.}} : \log(p_L/p_S) = 71,006/T^2 - 0,882/T + 3,475 \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

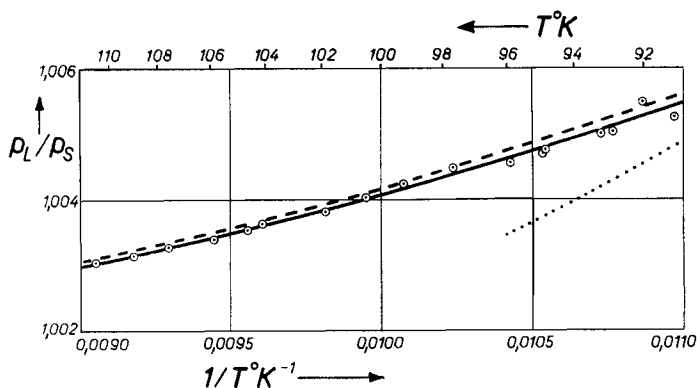
wiedergegeben werden; sie ist als ausgezogene Kurve in der Figur eingetragen.

Tabelle 1. Beobachtete Dampfdrucke von CH_4 als Standard und zugehörige Dampfdruckdifferenz für die Molekel $^{13}\text{CH}_4$. Der Standard enthält 1,08% ^{13}C , das schwere Methan 99,05% ^{13}C ; Temperatur nach Gl. (4)

T ($^{\circ}\text{K}$)	p_{CH_4} (mm Hg)	$p_L - p_S$ (mm Hg)	T ($^{\circ}\text{K}$)	p_{CH_4} (mm Hg)	$p_L - p_S$ (mm Hg)
91,17	93,40	0,49	99,27	238,65	1,01
92,05	104,32	0,57	100,51	269,13	1,08
92,89	115,91	0,59	101,92	313,77	1,19
93,22	120,72	0,60	104,10	388,44	1,40
94,87	146,42	0,69	104,58	406,83	1,43
94,91	147,30	0,69	105,86	458,68	1,55
95,89	164,94	0,75	107,59	535,65	1,77
97,68	201,26	0,89	108,93	602,52	1,89
97,70	201,81	0,89	110,44	686,15	2,08

Gl. (6) beschreibt den Dampfdruckunterschied zwischen gewöhnlichem Methan mit 1,08% ^{13}C und Methan mit 99,05% ^{13}C . Der Druckunterschied für 100-proz. reine isotope Molekelsorten ist daher um den Faktor $1/(0,9905 - 0,0108) = 1,0207$ grösser:

$$\text{Reines } ^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4 : \log(p_L/p_S) = 72,447/T^2 - 0,900/T + 3,547 \cdot 10^{-3}. \quad (7)$$



Dampfdruckverhältnis von leichtem und schwerem Methan

Die Messpunkte und die ausgezogene Kurve nach Gl. (6) beziehen sich auf gewöhnliches Methan mit 1,08% $^{13}\text{CH}_4$ und eine Methanprobe mit 99,05% $^{13}\text{CH}_4$. Die gestrichelte Kurve entspricht den 100-proz. reinen Gasen $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$. Die punktierte Kurve gibt Gl. (2) nach W. GROTH wieder

Diese Beziehung ist gestrichelt in der Figur eingetragen. In dieser sind auch noch punktiert die Werte von GROTH und Mitarbeitern nach Gl. (2) angegeben, die bei 91° K nur 89% und bei 96° K nur 74% des von uns beobachteten Dampfdruckunterschieds betragen. Die Daten von DEVYATHYK & ZORIN lassen sich auf der Figur überhaupt nicht angeben, da sie um rund 100% zu gross sind und ausserhalb des oberen Bildrands liegen.

2. Dagegen stimmen die Zürcher Werte mit den in Harwell erhaltenen sehr befriedigend überein. Dies geht aus Tab. 2 hervor, in der die Dampfdruckdifferenzen nach Gl. (3) und Gl. (7) zwischen 92° und 106° K tabelliert sind. Die letzte Zeile gibt die Diskrepanz für die in Harwell und Zürich gefundenen Dampfdrucke des reinen $^{13}\text{CH}_4$ an, wenn man die Formeln (3) und (7) auf gleiche Werte von p_L für das leichte Isotop bezieht. Es ist dann

$$p_S(\text{Harwell}) - p_S(\text{Zürich}) \approx p_S(81,885/T^2 - 1,6303/T + 8,167 \cdot 10^{-3}). \quad (8)$$

Tabelle 2. Dampfdruckdifferenz $p_L - p_S$ von $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ in mm Hg

T °K	92	94	96	98	100	102	154	106
$(p_L - p_S)$ Zürich (Gl. 7)	0,55 ₅	0,66	0,78	0,91 ₅	1,06	1,23	1,41	1,61
$(p_L - p_S)$ Harwell (Gl. 3)	0,54	0,65	0,77	0,90 ₅	1,05	1,21	1,83 ₅	1,58
$p_S(\text{Harwell}) - p_S(\text{Zürich})$ (Gl. 8)	0,012	0,012	0,012	0,012	0,014	0,017	0,024	0,034

Die Unstimmigkeit liegt bei wenigen Hundertsteln Millimeter. Sie beträgt 1,3% bei 100° K bzw. 2,1% bei 92° und 106° K. Um diese Prozente ist das in Zürich gefundene Verhältnis $\Delta p/p(^{13}\text{CH}_4)$ grösser. Die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenzen, wobei zu beachten ist, dass die Messmethodik, die Gasdarstellungen, das Vorgehen bei der Auswertung usw. sich in beiden Laboratorien bis in die Einzelheiten unterscheiden. Wir haben sogar den Eindruck, den uns JOHNS freundlichst bestätigt hat, dass die Abweichungen in Wirklichkeit noch geringfügiger sind, als sie Tab. 2 erscheinen lässt. Die Originaldaten von JOHNS liegen auf seiner Fig. 6 bei 49,00% $^{13}\text{CH}_4$ eher unter, bei 70,78% $^{13}\text{CH}_4$ eher über der benutzten Interpolationskurve, während sie bei 28,38% $^{13}\text{CH}_4$ genau auf ihr liegen. Aber gerade letztere sollte bei der Auswertung ein kleineres Gewicht als die Messungen bei höheren ^{13}C -Konzentrationen bekommen. Berücksichtigt man dies, so wird die Übereinstimmung mit unseren Werten um 1–2% besser. Insgesamt halten wir die höheren Δp -Werte für die wahrscheinlicheren.

3. Für den Unterschied ΔL der Verdampfungswärmen von $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ findet man

$$\begin{aligned} \text{nach JOHNS: } \Delta L &= 1,986 (-170,0/T + 0,442), \\ \text{nach dieser Arbeit: } \Delta L &= 2,303 \cdot 1,986 (-145,0/T + 0,900). \end{aligned}$$

Daraus folgt am Schmelzpunkt: 2,84 cal/Mol (JOHNS); –3,20 cal/Mol (diese Arbeit); und bei 100° K: –2,50 cal/Mol (JOHNS); –2,52 cal/Mol (diese Arbeit).

Die schwerere Molekel hat dabei die höhere Verdampfungswärme.

In der Zusammenfassung (s. Tab. dortselbst) sind noch die wichtigsten Unterschiede der Eigenschaften von $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ zusammengestellt. Beide Gase gehören zu dem häufigen Typ isotoper Gaspaare, bei denen der Schmelzpunkt der schwereren Verbindung über dem der leichten liegt, während der Tripelpunktswert

das umgekehrte Verhalten zeigt. Die Unterschiede zwischen beiden Verbindungen sind sehr geringfügig. JOHNS hat praktisch die gleichen Werte gefunden.

4. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass die Dampfdruckverhältnisse im System $^{12}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ ganz anders liegen als im System $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ (7)¹²⁾. Dies ist um so auffälliger als die Molekelsorten $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ und $^{13}\text{CH}_4$ praktisch die gleiche Masse haben. Der Zusammenhalt des Kondensats wird durch VAN DER WAALS'sche Kräfte bewirkt, denen die thermische Energie samt Nullpunktsenergie entgegenwirkt. Neben einem unmittelbaren Masseneffekt rührt offenbar noch ein starker Einfluss von der Massenverteilung in der Molekel her, der sich beim Dampfdruck und der Thermodiffusion isotoper Molekelsorten bemerkbar macht¹³⁾. Das System $^{12}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ wird gegenwärtig von uns näher untersucht.

5. Kehren wir nun zu der eingangs erörterten Frage der Eignung des Methans zur ^{13}C -Gewinnung zurück. In der Nähe der jeweiligen Tripelpunkte beträgt das Dampfdruckverhältnis 1,005₅ für $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$, dagegen 1,011 für $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. Um die ^{13}C -Konzentration zu verdoppeln, braucht man beim Methan etwa 126 ideale Böden, während man beim Kohlenoxyd mit 63 Böden, also der Hälfte auskommt. Beim Methan liesse sich der Siededruck von 0,14 Ata durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff direkt erreichen, während beim Kohlenoxyd das Kühlmittel bei Unterdruck sieden muss, um einen Rektifikationsdruck von 0,22 Ata einzuhalten. Die theoretische Leistungsziffer für den idealen CARNOT-Prozess liegt beim Methan mit 0,45 etwa anderthalb mal günstiger als beim Kohlenoxyd mit 0,31. Die isotherme Pumparbeit zur Einstellung des Rektifikationsdrucks würde pro Mol beim Methan etwa 30% grösser sein, die thermische Isolierung der Kolonne etwas einfacher. Entscheidend dürfte jedoch ins Gewicht fallen, dass beim Methan wegen des schlechteren Trennfaktors zur Erreichung desselben Massentransports rund die doppelte Gasmenge verarbeitet werden muss. Kohlenoxyd bietet noch den Vorteil, dass gleichzeitig auch die schweren Sauerstoffisotope eine gewisse, wenn auch bescheidene Anreicherung erfahren. Da Kohlenoxyd in technischem Ausmass ebenfalls gut zugänglich ist und sich in Harwell bereits als geeignet zur ^{13}C -Anreicherung erwiesen hat, dürfte es brauchbarer sein als Methan. Dieser Schluss kann freilich durch lokale Gegebenheiten wie die eingangs erwähnten Grossanlagen zur Methanverflüssigung ganz erheblich modifiziert, wenn nicht ins Gegenteil verkehrt werden.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung vielfach. Ebenso danken wir Herrn Prof. W. GROTH in Bonn und Herrn Dr. T. F. JOHNS vom Atomic Energy Research Establishment in Harwell für verschiedene bereitwilligst gegebene Auskünfte. Herr SPERANDIO half dankenswerterweise bei einem Teil der Messungen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Aus drei Laboratorien liegen Angaben über den Dampfdruckunterschied der Methane $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ vor, deren Ergebnisse stark voneinander abweichen. Es werden neue Messungen mitgeteilt, bei denen die Dampfdrucke von gewöhnlichem Methan, das 1,08% $^{13}\text{CH}_4$ enthält, und schwerem Methan mit 99,05% $^{13}\text{CH}_4$ unmittelbar mit-

¹²⁾ A. FRANK & K. CLUSIUS, *Z. physikal. Chem. B* 42, 419 (1939).

¹³⁾ K. CLUSIUS & P. FLUBACHER, *Helv. 41*, 2323 (1958).

einander verglichen werden. Durch eine geringfügige Extrapolation erhält man für die reinen isotopen Gase die Beziehung

$$^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4: \log(p_L/p_S) = 72,477/T^2 - 0,900/T + 3,547 \cdot 10^{-3}. \quad (7)$$

Damit werden die von JOHNS in Harwell erhaltenen Werte bestätigt.

2. Die wichtigsten Eigenschaftsunterschiede der beiden Methane sind folgende:

	$^{12}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$	ΔT	Δp mm Hg
Schmelzpunkt $T_e^\circ\text{K}$	90,67 ₃ ^o	90,70 ₅ ^o	0,032 ^o	—
Tripelpunktspannung p_e mm Hg . .	87,73	87,62	—	0,11
Normaler Siedepunkt $T_S^\circ\text{K}$. . .	111,66 ₉ ^o	111,70 ₆ ^o	0,037 ^o	2,28*)
*) Dampfdruckdifferenz am Siedepunkt des $^{12}\text{CH}_4$.				

3. Die Methane $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ haben etwa nur den halben prozentualen Dampfdruckunterschied wie die Kohlenoxyde $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. Vorzüglich aus diesem Grund ist Methan weniger als Kohlenoxyd zur Anreicherung von ^{13}C durch Rektifikation geeignet. Doch können bei grosstechnischen Anlagen zur Methanverflüssigung, wie sie gegenwärtig zur Beschickung von Tankern entstehen, durchaus die Voraussetzungen zur Gewinnung von $^{13}\text{CH}_4$ als Nebenprodukt günstig sein.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

160. Die absolute Konfiguration des (—)-Epicatechins

von A. Züst, F. Lohse und E. Hardegger¹⁾

(31. V. 60)

K. FREUDENBERG²⁾ hat als erster durch vergleichende Betrachtung von Drehungsverschiebungen in der Catechin-, Ephedrin-³⁾ und Mandelsäure-⁴⁾Reihe und der Reaktionen der Catechin- und Epicatechin-3-tosylate die absolute Konfiguration des (+)-Catechins (II) und des (—)-Epicatechins (I) abgeleitet. BIRCH, CLARK-LEWIS & ROBERTSON⁵⁾ bestimmten die absolute Konfiguration des (+)-Catechins und des (—)-Epicatechins durch reduktive Spaltung und Anwendung der von PRELOG⁶⁾ entwickelten Atrolactinsäure-Methode und bestätigten die Ergebnisse Freudenberg's.

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen von F. LOHSE an der Hauptversammlung der Gesellschaft deutscher Chemiker am 29. April 1960 in Stuttgart.

²⁾ *Angew. Chem.* **67**, 728 (1955); *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* **27**, 153 (1956).

³⁾ K. FREUDENBERG & F. NIKOLAI, *Liebigs Ann. Chem.* **510**, 223 (1934).

⁴⁾ K. FREUDENBERG, F. BRAUNS & H. SIEGEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **56**, 193 (1923); K. FREUDENBERG & L. MARKERT, *ibid.* **58**, 1753 (1925).

⁵⁾ A. J. BIRCH, J. W. CLARK-LEWIS & A. V. ROBERTSON, *J. chem. Soc.* **1957**, 3586.

⁶⁾ V. PRELOG, *Helv.* **36**, 308 (1953); V. PRELOG & H. L. MEIER, *Helv.* **36**, 320 (1953); W. G. DAUBEN, D. F. DICKEL, O. JEGER & V. PRELOG, *Helv.* **36**, 325 (1953); vgl. auch *Progress in Stereochemistry, Butterworth*, Vol. I, S. 198 (1954).