

en ajoutant, toujours graduellement, la quantité d'eau nécessaire (en général env. 50 ml en tout). Après 10–12 h de repos, on essore, lave avec beaucoup d'eau et sèche. Rendement: 95–100%. Le produit est généralement d'une pureté analytique après 1–2 recristallisations dans l'éthanol absolu ou un mélange acétate d'éthyle-éthanol absolu. F. et analyses, voir Tabl. 1.

Pour la détermination des poids moléculaires, on dissout 150–250 mg de l'imidazolidine dans 0,5–2 ml de benzène sec, ajoute env. 50 ml d'anhydride acétique redistillé et titre potentiométriquement<sup>11)</sup> avec une solution 0,1N d'acide perchlorique dans l'acide acétique glacial. Une molécule d'imidazolidine exige une molécule d'acide.

#### SUMMARY

*d,l*-1,2-Dianilino-1,2-diphenyl-ethane reacts readily and specifically with aldehydes to form substituted *d,l*-1,3,4,5-tetraphenylimidazolidines, which are highly crystalline compounds with sharp melting points distributed over a wide range of temperature. The reaction has been used for the characterization of the commoner aliphatic aldehydes and several derivatives of benzaldehyde. The neutralisation equivalents of these imidazolidines can be determined by titration in acetic anhydride with 0,1N perchloric acid in acetic acid.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université

<sup>11)</sup> Nous avons utilisé un Titriscope *Metrohm*, modèle E 166, avec électrode de verre et électrode de référence au calomel.

### 13. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

#### XXXIII. Die Dampfdruckdifferenz von <sup>16</sup>O<sub>2</sub> und <sup>18</sup>O<sub>2</sub> zwischen 63° und 90°K<sup>1)</sup>

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

(25. XI. 60)

7. Nachdem wir im Trennrohr für verschiedene Untersuchungen grössere Mengen schweren Sauerstoffs mit mehr als 99% <sup>18</sup>O-Gehalt dargestellt haben, war es eine der ersten Aufgaben, den Dampfdruck dieses Gases mit dem des gewöhnlichen Sauerstoffs zu vergleichen. Dies ist bisher immer nur mit Proben geringeren <sup>18</sup>O-Gehalts geschehen, die im besten Falle 21% <sup>18</sup>O enthielten, worauf die Ergebnisse mit dem RAOULT'schen Gesetz auf reinen <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O bzw. <sup>18</sup>O<sub>2</sub> umgerechnet wurden.

Die höchsten <sup>18</sup>O-Gehalte benutzten bisher JOHNS & LONDON<sup>2) 3)</sup>. Die Autoren hatten durch Rektifikation von Kohlenmonoxyd zunächst ein Gas erhalten, das an <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O und <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O angereichert war und bei der katalytischen Reduktion Wasser mit 6 bis 7% <sup>18</sup>O lieferte. Bei der Elektrolyse dieses Wassers entstand Sauerstoff

<sup>1)</sup> Tieftemperaturforschung XXXII: Atomwärme von Vanadin und Niob, Z. Naturforsch. 15a, 728 (1960).

<sup>2)</sup> T. F. JOHNS & H. LONDON, A.E.R.E. Report G/R 661 (1951).

<sup>3)</sup> T. F. JOHNS, A.E.R.E. Report GP/R 2166 (1957). Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 74.

mit 13,40%  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , der untersucht wurde. Ein Teil dieses Produkts wurde zur Verbesserung der Messgenauigkeit in einer Trennrohranlage auf eine Konzentration von 42,26%  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  gebracht. Dabei stellte sich heraus, dass der Dampfdruckunterschied sehr genau dem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt proportional war, was eine Umrechnung auf 100%  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  durch lineare Extrapolation rechtfertigte. Die Autoren fanden so die Funktion

$$\text{(JOHNS)} \quad \begin{array}{l} 89^\circ \text{K} \\ 65^\circ \text{K} \end{array} \ln \frac{p(^{16}\text{O}_2)}{p(^{16}\text{O}^{18}\text{O})} = \frac{70}{T^2} - \frac{0,285}{T} \quad (1)$$

GROTH und Mitarbeiter elektrolysierten ebenfalls Wasser mit etwa 6%  $^{18}\text{O}$ , reinigten den erhaltenen Sauerstoff besonders sorgfältig und rechneten das Ergebnis für die Dampfdruckdifferenz auf 100%  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  um. Sie geben folgende Beziehung an<sup>4)</sup>:

$$\text{(GROTH u. a.)} \quad \begin{array}{l} 74^\circ \text{K} \\ 63^\circ \text{K} \end{array} \ln \frac{p(^{16}\text{O}_2)}{p(^{16}\text{O}^{18}\text{O})} = \frac{75,380}{T^{2,096}} \pm 0,0004. \quad (2)$$

2. Zahlreicher sind indirekte Bestimmungen durch RAYLEIGH-Destillationen, die kein angereichertes Isotopenmaterial brauchen. Dafür liefern sie weniger zuverlässige Resultate als der unmittelbare Dampfdruckvergleich. Anfänglich dachte man, dass das Dampfdruckverhältnis zwischen  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  am Siedepunkt 1,05 beträgt<sup>5)</sup>, doch zeigte sich später, dass die Natur keineswegs so günstige Verhältnisse für die Trennung geschaffen hat und dass der richtige Wert eher bei 1,01 liegt<sup>6)</sup>. THODE & SMITH<sup>7)</sup> erhielten am Siedepunkt für  $^{16}\text{O}_2/^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  ein Dampfdruckverhältnis von  $1,0065 \pm 0,0009$  mit der RAYLEIGH-Destillation, und KRONBERGER<sup>8)</sup> nach der gleichen Methode folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} \text{bei } 73,8^\circ \text{K} & p(^{16}\text{O}_2)/p(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = 1,0084 \\ \text{bei } 90,1^\circ \text{K} & p(^{16}\text{O}_2)/p(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = 1,0062 \end{array}$$

DEVYATYKH & ZORIN<sup>9)</sup> geben in der Originalarbeit auf Grund von RAYLEIGH-Destillationen die Gleichung an:

$$\ln(p(^{18}\text{O}_2)/p(^{16}\text{O}_2)) = 0,849/T - 0,000451, \quad (3)$$

die jedoch durch unsere Messungen ebensowenig bestätigt werden kann wie ihre Resultate an dem Gaspaar  $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ ; diesmal sind ihre Ergebnisse für die Dampfdruckdifferenz viel zu niedrig.

3. Noch einen Schritt weiter in der Richtung auf eine Vereinfachung des Messverfahrens gingen BOATO u. Mitarbeiter, indem sie sogar auf die RAYLEIGH-Destillation verzichteten<sup>10)</sup>. Die Autoren massen die Zusammensetzung der Gasphase, die mit dem Kondensat normalen Isotopengehalts (0,204%  $^{18}\text{O}$ ) im Gleichgewicht war. Dabei wurden folgende Werte beobachtet, die jedoch etwas zu klein sein dürften:

$$\begin{array}{ll} \text{bei } 84,5^\circ \text{K} & p(^{16}\text{O}_2)/p(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = 1,0061 \pm 0,0001 \\ \text{bei } 89,3^\circ \text{K} & p(^{16}\text{O}_2)/p(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = 1,0052 \pm 0,0001 \end{array}$$

<sup>4)</sup> W. GROTH, H. IHLE & A. MURRENHOF, *Angew. Chem.* **68**, 644 (1956).

<sup>5)</sup> R. KLAR & A. KRAUSS, *Naturwissenschaften* **22**, 119 (1934).

<sup>6)</sup> E. R. SMITH, *J. chem. Physics* **2**, 298 (1934). Dort finden sich allerdings nur qualitative Unterlagen. Die obige Zahlenangabe gibt Zitat <sup>3)</sup>.

<sup>7)</sup> H. G. THODE & S. R. SMITH, *N. R. C. Canada Report* Nr. MC-45 (1944).

<sup>8)</sup> H. KRONBERGER, These, Universität Birmingham 1948, zitiert nach <sup>3)</sup>.

<sup>9)</sup> G. G. DEVYATYKH & A. D. ZORIN, *Zhur. Fiz. Khim.* **30**, 1133 (1956). In dem Referat dieser Arbeit in *Chem. Abstr.* **50**, 16228 b (1956) ist die betreffende Gleichung durch numerische und andere Fehler entstellt.

<sup>10)</sup> G. BOATO, G. SCOLES & M. E. VALLAURI, *Nuovo Cimento* **14**, 735 (1959).

Selbst wenn man über ein Massenspektrometer höchster Genauigkeit verfügt, das jeden Diskriminationseffekt ausschliesst und die richtigen Absolutwerte liefert, scheint uns dieses Vorgehen voll tückischer Gefahren und verborgener Fallstricke zu sein. Man hat den Eindruck, dass die nach dieser Methode erhaltenen Werte einen systematischen Fehler aufweisen und 7 bis 10% zu niedrig liegen; vielleicht ist die Unstimmigkeit durch die Schwierigkeit der Probenahme bedingt. Eine ähnliche Abweichung gleichen Vorzeichens liegt auch bei den Stickstoffisotopen vor.

Die Diskrepanzen zwischen den verschiedenen Laboratorien sind für den Trennparameter jedenfalls so gross, dass eine Nachprüfung notwendig erscheint, wie die Zusammenstellung von Tab. 1 für den Siedepunkt nahelegt.

**Experimentelles.** – *Gewöhnlicher Sauerstoff* wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat gewonnen und zunächst zwischen einem Bad von flüssiger Luft und flüssigem Stickstoff einmal umdestilliert, um Spuren von  $H_2O$ ,  $CO_2$  und Staub zu beseitigen. Dieser bereits sehr reine Sauerstoff wurde in einer Füllkörperkolonne noch zweimal sorgfältig rektifiziert, wobei jeweils reich-

Tabelle 1. *Literatur-Werte für den Trennparameter  $\ln(p_1/p_2)$  für das Gaspaar  $^{16}O_2/^{18}O^{16}O$ , am Siedepunkt*

Autor	Jahr	Methode	$\ln[p(^{16}O_2)/p(^{16}O^{18}O)]$
KLAR & KRAUSS <sup>5)</sup> . . . . .	1934	Verdampfung technischen Sauerstoffs	0,05
SMITH <sup>6)</sup> . . . . .	1934	Technische Rektifikation von Luft	ca. 0,01
THODE & SMITH <sup>7)</sup> . . . . .	1944	RAYLEIGH-Destillation	0,0065
KRONBERGER <sup>8)</sup> . . . . .	1948	RAYLEIGH-Destillation	0,0062
DEVYATYKH & ZORIN <sup>9)</sup> . . . . .	1956	RAYLEIGH-Destillation	0,0045
GROTH u. a. <sup>4)</sup> . . . . .	1956	Direkter Vergleich angereicherter Isotope	(0,0060)*
JOHNS <sup>3)</sup> . . . . .	1957	Direkter Vergleich angereicherter Isotope	0,0054 <sub>6</sub>
BOATO u. a. <sup>10)</sup> . . . . .	1959	Direkter Vergleich bei gewöhnlichem Sauerstoff	0,0050
diese Arbeit . . . . .	1960	Direkter Vergleich fast reiner Isotope	0,0055 <sub>0</sub>
*) extrapoliert.			

liche Kopf- und Endfraktionen ausgeschieden wurden. Die Mittelfraktion der zweiten Rektifikation diente als Thermometergas. Die Temperatur wurde aus den Dampfdrucktabellen abgeleitet, die das Bureau of Standards veröffentlicht hat<sup>11)</sup>. Eine Reinheitsprüfung durch die Schärfe des Tripelpunkt-drucks ist beim Sauerstoff wegen des niedrigen Betrages von 1,1 mm Hg leider nicht ohne weiteres möglich. – *Schwerer Sauerstoff* wurde in einer Trennrohranlage durch Thermodiffusion hergestellt und an einer Stelle der Apparatur entnommen, wo er bestimmt frei von Argon war. Dieses Edelgas wäre nachträglich sehr schwierig zu beseitigen gewesen.

Die *Analysen* gaben mit einem Atlas-Massenspektrometer CH4 Werte, die für den gewöhnlichen Sauerstoff in Übereinstimmung mit den Literaturangaben sind:

Gewöhnlicher Sauerstoff: 99,76%<sup>16</sup>O; 0,04%<sup>17</sup>O; 0,20%<sup>18</sup>O  
 Schwerer Trennrohr-Sauerstoff: 0,21%<sup>16</sup>O; 0,15%<sup>17</sup>O; 99,64%<sup>18</sup>O

<sup>11)</sup> H. J. HOGE, J. Res. Bur. Nat. Standards 44, 321 (1950); RP 2081.

Zu den Messungen diente die früher beschriebene Apparatur, die in ein Bad von flüssigem Sauerstoff tauchte<sup>12)</sup>. Sauerstoff wurde auch als Deckelgas benutzt und dazu flüssig durch das dafür vorgesehene Ventil aus dem Bad in die Deckelgasbüchse eingesaugt. Die Einstellung tieferer Temperaturen geschah über einen Manostaten durch Druckerniedrigung mit einer Wasserstrahlpumpe, da Ölpumpen wegen der Explosionsgefahr der sauerstoffhaltigen Ölnebel nicht verwendet werden dürfen.

Die Messungen boten an sich keine besonderen Schwierigkeiten, doch hatten die Messwerte unter 63°K die Tendenz, eine anomal grosse, schlecht reproduzierbare Druckdifferenz zwischen den Isotopen vorzutauschen. Der Effekt war nach einer wiederholten Rektifikation der Messgase gemildert, verschwand aber nicht ganz. Die Ursache konnte noch nicht sicher festgestellt werden, es ist jedoch auffallend, dass auch bei JOHNS<sup>3)</sup> in der Fig. 7 der tiefstliegende Messpunkt für die höhere <sup>18</sup>O-Konzentration eine Abweichung in demselben Sinne zeigt.

Vielleicht hängt der bei anderen Isotopenpaaren nie beobachtete Effekt mit einer Assoziation des Sauerstoffs zusammen. Die Molwärme des gewöhnlichen flüssigen Sauerstoffs durchläuft oberhalb des Schmelzpunkts ein flaches Minimum, das CLUSIUS<sup>13)</sup> bei 60°K und GIAUQUE & JOHNSTON<sup>14)</sup> bei 63°K beobachteten. Derartige Minima sind für schwach assoziierende Flüssigkeiten charakteristisch, bei denen das über dem Schmelzpunkt noch vorhandene Assoziat mit steigender Temperatur zerfällt. Wasser ist das bekannteste Beispiel für einen derartigen Stoff. Beim Sauerstoff sind Absorptionsbanden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich vorhanden, die einer (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Molekel zugeschrieben werden, deren Bindungsenergie in der Grössenordnung von 0,01 Volt liegt<sup>15)</sup>. Hystereserscheinungen bei der Einstellung des Assoziationsgleichgewichts könnten für die beobachteten Dampfdruckanomalien verantwortlich sein. Die Störungen waren so auffällig, dass wir den betreffenden Temperaturbereich ohne weiteres feststellen und eliminieren konnten.

### Ergebnisse

7. Die Dampfdruckdifferenz zwischen <sup>16</sup>O<sub>2</sub> und <sup>18</sup>O<sub>2</sub> wurde direkt als Funktion des Dampfdrucks des gewöhnlichen Sauerstoffs im Temperaturbereich von 63,5°K bis 90°K gemessen. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengefasst und auf der Figur für das Verhältnis  $p(\text{O}_2)/p(^{18}\text{O}_2)$  als Funktion von  $1/T$  graphisch zum Vergleich mit den Daten anderer Autoren dargestellt. Soweit sich deren Angaben auf <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O beziehen, wurden die Druckdifferenzen verdoppelt, was der Umrechnung auf 100% <sup>18</sup>O<sub>2</sub> entspricht. Die von JOHNS angegebene Gleichung (1) für reine Isotope deckt sich praktisch mit unseren Ergebnissen, so dass die entsprechende Kurve nicht eingetragen wurde. Auch die Ergebnisse von GROTH u. Mitarbeiter weichen nur wenig von unseren Werten ab, besonders wenn man berücksichtigt, dass ihnen nur ein Sauerstoff mit 6% <sup>18</sup>O zur Verfügung stand; doch hat ihre Kurve eine kleinere Neigung. Grössere Abweichungen zeigen dagegen die mit der RAYLEIGH-Destillation erhaltenen Daten. Wir sind der Auffassung, dass diese Methode für die Messung von Dampfdruckverhältnissen bei Isotopen ihre Rolle weitgehend ausgespielt hat. Nachdem es heute ausgezeichnete Verfahren zur Trennung der Isotope gibt, dürfte es ein ziemlich unfruchtbares Bemühen sein, noch mit diesem historisch gewordenen Prozess zu arbeiten, dessen Fehlerquellen schwer zu übersehen sind und wahrscheinlich bei jeder einzelnen Substanz sorgsam von neuem untersucht werden müssen. Jedenfalls sollte man sich der RAYLEIGH-Destillation nur bedienen, wenn keine andere Untersuchungsmöglichkeit besteht, was hin und wieder vorkommt.

<sup>12)</sup> K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, *Helv.* 41, 1342 (1958).

<sup>13)</sup> K. CLUSIUS, *Z. physikal. Chem.* B 3, 41 (1929).

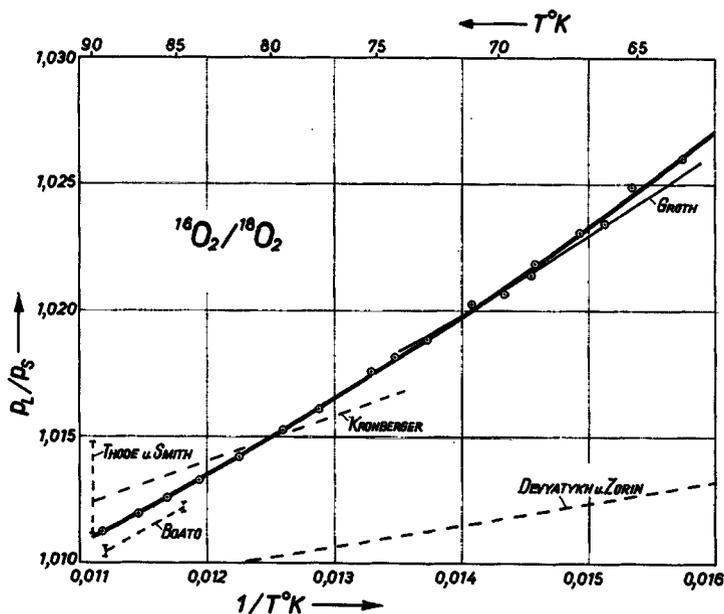
<sup>14)</sup> W. F. GIAUQUE & H. L. JOHNSTON, *J. Amer. chem. Soc.* 51, 2300 (1929).

<sup>15)</sup> W. FINKELNBURG, *Kontinuierliche Spektren*, Springer 1938, S. 228.

2. Die Beobachtungen von Tab. 2 werden durch folgende Gleichung gut wiedergegeben:

$$(\text{O}_2/^{18}\text{O}_2)_{\text{beob.}}: \frac{90^\circ\text{K}}{63,5^\circ\text{K}} \log \frac{p_L}{p_S} = \frac{57,00}{T^2} - \frac{0,1445}{T} - 0,6575 \cdot 10^{-3}. \quad (4)$$

Sie gilt für den Dampfdruckunterschied zwischen gewöhnlichem Sauerstoff und dem Messgas, deren Analysen oben mitgeteilt wurden. Beide Gase enthalten noch kleine Mengen des Isotops  $^{17}\text{O}$ . Zur Umrechnung auf reine Isotope  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  wird



Messwerte für das Dampfdruckverhältnis von  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ . Die Kreise sind Messpunkte der vorliegenden Arbeit; sie werden durch die Gl. (5), die als stark ausgezogene Kurve eingetragen ist, wiedergegeben. Ganz in die Nähe dieser Kurve fallen auch die Beobachtungen von JOHNS<sup>8)</sup>. Die gestrichelten Geraden sind durch RAYLEIGH-DESTILLATION erhalten worden, wobei die Fehlergrenzen vermerkt sind, soweit sie die Autoren angegeben haben.

der Gehalt von  $^{17}\text{O}$  je zur Hälfte zu der Konzentration von  $^{16}\text{O}$  bzw. von  $^{18}\text{O}$  zugeschlagen. Gl. (4) gilt also auch für zwei Sauerstoffe mit 99,78%  $^{16}\text{O}$  und 0,22%  $^{18}\text{O}$ , bzw. mit 0,28%  $^{16}\text{O}$  und 99,72%  $^{18}\text{O}$ . Der Druckunterschied für die reinen Isotope ist um den Faktor  $1/(0,9972-0,0022) = 1,0050$  grösser, so dass man mit dieser geringfügigen Korrektur für die reinen Isotope erhält:

$$\text{Reines } ^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2: \frac{90^\circ\text{K}}{63,5^\circ\text{K}} \log \frac{p_L}{p_S} = \frac{57,285}{T^2} - \frac{0,145}{T} - 0,661 \cdot 10^{-3}. \quad (5)$$

Nach dieser Gleichung liegt der Siedepunkt des  $^{18}\text{O}_2$  um  $0,105^\circ$  höher als der des  $^{16}\text{O}_2$  ( $90,19_0^\circ\text{K}$ ); am Siedepunkt des  $^{16}\text{O}_2$  ist der Dampfdruck von  $^{18}\text{O}_2$  um 8,26 mm Hg niedriger. Die Abweichung von Gl. (5) gegen die Beziehung (1) von JOHNS ist klein. Für gleiche Dampfdrucke des leichten Isotops wird der Unterschied

$$p_S(\text{Harwell}) - p_S(\text{Zürich}) \approx p_S \left( \frac{8,092}{T^2} + \frac{0,236}{T} - 1,522 \cdot 10^{-3} \right). \quad (6)$$

Tabelle 2. Beobachtete Dampfdrucke von O<sub>2</sub> als Standard, und zugehörige Dampfdruckdifferenz für die Molekel <sup>18</sup>O<sub>2</sub>

Der Standard enthält 99,76% <sup>16</sup>O, 0,04% <sup>17</sup>O und 0,20% <sup>18</sup>O;  
 der schwere Sauerstoff 0,21% <sup>16</sup>O, 0,15% <sup>17</sup>O und 99,64% <sup>18</sup>O.

T(°K)	p <sub>O<sub>2</sub></sub> (mm Hg)	p <sub>L</sub> -p <sub>S</sub> (mm Hg)	p <sub>L</sub> /p <sub>S</sub>
63,52	12,71	0,32	1,02599
65,19	18,15	0,44	1,02490
66,12	22,03	0,50	1,02341
66,96	26,16	0,59	1,02308
68,59	36,00	0,77	1,02183
68,63	36,24	0,78	1,02197
68,71	36,78	0,77	1,02139
69,75	44,72	0,90	1,02063
71,01	56,06	1,11	1,02026
72,83	76,59	1,42	1,01884
74,42	95,88	1,71	1,01814
75,25	113,03	1,95	1,01758
77,66	162,11	2,57	1,01610
79,44	208,58	3,14	1,01528
81,63	279,56	3,91	1,01420
83,75	365,51	4,79	1,01327
85,57	455,34	5,66	1,01258
87,25	551,96	6,52	1,01195
89,45	703,07	7,81	1,01123

Tabelle 3. Abweichungen zwischen den Harweller und Zürcher Messungen für den Dampfdruck von <sup>18</sup>O<sub>2</sub> nach Gl. (6)

T(°K)	63	69	75	81	87	90
p <sub>S</sub> (Harwell) - p <sub>S</sub> (Zürich) mm H. . . .	0,00	0,01	0,02	0,04	0,06	0,07

Nach Tab. 3 beträgt der Unterschied beider Laboratorien bei 90°K nur 0,07 mm für den Dampfdruck des schweren Sauerstoffs, was einer Übereinstimmung von 1:10<sup>4</sup> entspricht. Bezogen auf die Dampfdruckdifferenz selbst macht dies eine Diskrepanz von 0,9% am Siedepunkt aus. Mit sinkender Temperatur wird die Übereinstimmung immer besser und ist bei den tiefsten Messwerten praktisch vollkommen.

3. Für den Unterschied der Verdampfungswärmen L<sub>L</sub> - L<sub>S</sub> = ΔL beider Isotope ergibt sich:

nach GROTH u. a.<sup>4)</sup>  $\Delta L = -2,096 \cdot 150,76 \cdot 1,986/T^{1,096} = -5,51 \text{ cal/Mol.}$  (7)

nach JOHNS<sup>3)</sup>  $\Delta L = 1,986 [-(280,0/T) + 0,570] = -6,28 \text{ cal/Mol.}$  (8)

diese Arbeit  $\Delta L = 1,986 \cdot 2,303 [-(114,6/T) + 0,145] = -6,32 \text{ cal/Mol.}$  (9)

Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen Zürich und Harwell ausgezeichnet. Die schwere Molekel <sup>18</sup>O<sub>2</sub> besitzt die grössere Verdampfungswärme.

4. Von Interesse ist noch die Temperaturabhängigkeit der Differenz der Verdampfungswärmen, denn sie gestattet eine Aussage über den Unterschied der Molwärmen des flüssigen schweren und leichten Sauerstoffs. Nach dem KIRCHHOFF'schen Satz gilt für die beiden Isotope

$$dL_S/dT = C_{Sg} - C_{Skond} \tag{10a}$$

$$\text{und } dL_L/dT = C_{Lg} - C_{Lkond}. \tag{10b}$$

wenn mit  $C_{\text{kond}}$  die Molwärmen konstanten Drucks der Flüssigkeit und mit  $C_g$  die des Gases bezeichnet sind. Bei den tiefen Temperaturen ist die Schwingungswärme des Gases nicht angeregt, so dass  $C_{Sg}$  und  $C_{Lg}$  genau gleich gross sind. Deshalb wird

$$\frac{d\Delta L}{dT} = \frac{dL_L}{dT} - \frac{dL_S}{dT} = C_{S\text{kond}} - C_{L\text{kond}} \quad (11)$$

Man erhält aus den Gl. (7)–(9) die in Tab. 4 angegebenen Werte für die Differenz der Molwärme der beiden flüssigen Isotope.

Die Werte stimmen bemerkenswert gut überein. Da sich die Molwärme des gewöhnlichen flüssigen Sauerstoffs auf 12,6 cal/Mol° bei 65°K beläuft, beträgt bei dieser Temperatur der Unterschied der Molwärme zwischen beiden Isotopen 1%, der mit einer Präzisionsapparatur gefunden werden könnte. Der Unterschied ist dicht über dem Schmelzpunkt vermutlich noch grösser, nimmt aber mit steigender Temperatur rasch ab.

Tabelle 4. Berechnete Unterschiede für die Molwärmen von flüssigem  $^{18}\text{O}_2$  ( $C_S$ ) und  $^{16}\text{O}_2$  ( $C_L$ )

Autoren	$d\Delta L/dT$	$(C_S - C_L)_{\text{flüssig}}$	
		bei 90° K	bei 65° K
GROTH u. a. <sup>4)</sup> . . .	$686/T^2,096$	(0,05 <sub>5</sub> cal/Mol°)*)	0,11 cal/Mol°
JOHNS <sup>3)</sup> . . . . .	$556/T^2$	0,06 <sub>9</sub> cal/Mol°	0,13 cal/Mol°
Diese Arbeit . . .	$524/T^2$	0,06 <sub>5</sub> cal/Mol°	0,12 cal/Mol°
*) extrapoliert.			

Es ist bemerkenswert, dass beim Stickstoff die Molwärme für die Isotope  $^{14}\text{N}_2$  und  $^{15}\text{N}_2$  im flüssigen Zustand zwischen 63° und 69° K innerhalb der Fehlergrenzen gleich gross gefunden wurde<sup>16)</sup>. Sie ergab sich für  $^{14}\text{N}_2$  zu  $13,453 \pm 0,030$  cal/Mol° und für  $^{15}\text{N}_2$  zu  $13,456 \pm 0,030$  cal/Mol°. Dies ist in Übereinstimmung damit, dass beim Stickstoff das logarithmische Dampfdruckverhältnis durch eine Funktion  $(a/T) - b$  gut dargestellt werden kann<sup>12)</sup>, die  $d\Delta L/dT = 0$  liefert, so dass eine Differenz der Molwärme bei den Stickstoffisotopen tatsächlich nicht auftreten sollte.

5. Bei der Beurteilung der technischen Brauchbarkeit der Rektifikation gewöhnlichen flüssigen Sauerstoffs zur Isotopentrennung ist zu beachten, dass dieses Gas den schweren Sauerstoff praktisch nur als  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  enthält. Deshalb ist die wirksame Dampfdruckdifferenz, die in den Anreicherungsstufen niedriger  $^{18}\text{O}$ -Konzentration für die Energiebilanz entscheidend ist, nur halb so gross als es Gl. (5) angibt. Die Trennsäule erfordert in diesem Bereich doppelt so viele Trennstufen als für die Molekel  $^{18}\text{O}_2$ . Ausserdem muss zur Gewinnung reinen schweren Sauerstoffs das Gleichgewicht zwischen den Molekelsorten  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}_2$  im Gebiet höherer Konzentration an Katalysatoren eingestellt werden.

*Anmerkung bei der Korrektur:* Inzwischen erhielten wir eine vom 28. 11. 60 datierte Mitteilung von Herrn Prof. BOATO, Genua, wonach die Ursachen der bei Neon, Argon, Sauerstoff und Stickstoff aufgetretenen einseitigen Unterschiede in den Ergebnissen zwischen seiner Arbeitsgruppe und anderen Laboratorien (Brookhaven, Harwell und Zürich) aufgeklärt werden konnten. Die Diskrepanzen hatten teils in der Apparatur, teils im Massenspektrometer, teils in der Art der Auswertung ihren Ursprung. Damit ist erfreulicherweise eine weitgehende Übereinstimmung der Ergebnisse der Arbeitsgruppe Genua mit den Resultaten anderer Beobachter hergestellt.

<sup>16)</sup> K. CLUSIUS, A. SPERANDIO & U. PIESBERGEN, Z. Naturforsch. 14a, 793 (1959).

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung vielmals. Desgleichen schulden wir der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH Dank, die uns freundlichst Mittel zur Anschaffung von an  $^{18}\text{O}$  angereichertem Wasser bewilligte.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Dampfdrucke von gewöhnlichem Sauerstoff und einem schweren Sauerstoff mit 0,21%  $^{16}\text{O}$ , 0,15%  $^{17}\text{O}$  und 99,64%  $^{18}\text{O}$  wurden zwischen 63°K und dem Siedepunkt miteinander verglichen. Umgerechnet auf reine Isotope wird das Dampfdruckverhältnis durch die Beziehung

$$\text{Reiner } ^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2: \quad \log \frac{p_L}{p_S} = \frac{57,285}{T^2} - \frac{0,145}{T} - 0,661 \cdot 10^{-3}$$

$\begin{matrix} 90^\circ \text{K} \\ 63,5^\circ \text{K} \end{matrix}$

dargestellt. Der Siedepunkt des  $^{18}\text{O}_2$  liegt 0,105° höher als der des  $^{16}\text{O}_2$  (90,19° K); der Dampfdruckunterschied der beiden Isotope beträgt bei dieser Temperatur 8,26 mm Hg. Der Unterschied der Verdampfungswärmen macht 6,28 cal/Mol aus, wobei dem schweren Sauerstoff die höhere Verdampfungswärme zukommt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Differenz der Verdampfungswärme folgt, dass die Molwärme des flüssigen  $^{18}\text{O}_2$  bei 90°K um 0,06<sub>5</sub> cal/Mol°, bei 65°K um 0,12 cal/Mol° grösser als die des  $^{16}\text{O}_2$  ist.

Unterhalb 63°K stellen sich die wahren Dampfdruckdifferenzen offenbar nur langsam ein. Es treten anomal grosse, schlecht reproduzierbare Werte auf, die vielleicht mit einer Hysterese bei der Bildung bzw. dem Zerfall von  $(\text{O}_2)_2$ -Molekeln zusammenhängen.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

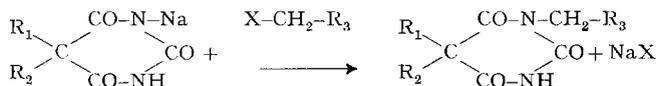
## 14. Synthèse de nouvelles N-alcoxy-malonylurées hydroxylées et de leurs carbamates

par Ph. Gold-Aubert et E. Gysin

(2 XI 60)

Dans des travaux publiés entre 1949 et 1952, SANDBERG<sup>1)</sup> a étudié systématiquement l'influence des modifications du radical fixé sur l'azote chez les barbituriques monosubstitués sur cet atome. Les modifications pharmacologiques obtenues nous ont paru suffisamment intéressantes pour qu'il vaille la peine de synthétiser de nouvelles malonylurées monosubstituées sur l'azote par un radical comportant une fonction alcoolique permettant une carbamatation, ce qui présente un grand intérêt au point de vue pharmacologique. Les dérivés préparés jusqu'ici ne comportaient en effet que des fonctions alcoyle, carboxyle, amide, ester ou amine.

Nous avons introduit des radicaux sur un des azotes barbituriques, selon le schéma suivant (où X = halogène):



<sup>1)</sup> F. SANDBERG, Acta physiol. scand. 78, 204 (1949); 22, 311 (1951); 24, 7, 149 (1951); suppl. 91 25, 5, 36 (1952); Sv. Farm. Tidskr. 55, 672 (1951); 56, 31 (1952).