

182. Genaue Bestimmung kleiner Dampfdruckunterschiede isotoper Verbindungen II¹⁾.

Der ¹³C/¹²C-Isotopieffekt in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol

von Alfred Narten²⁾ und Werner Kuhn

(26. VI. 61)

1. Einleitung

Als Mass für den Unterschied im Dampfdruck isotoper Verbindungen definieren wir den Trennparameter:

$$\delta = \ln (p_s^0/p_l^0). \quad (1)$$

p_s^0 (p_l^0) ist der Sättigungsdampfdruck der schweren (leichten) Komponente.

Zwischen dem *Trennparameter* δ und dem häufig benutzten *Trennfaktor* α besteht die Beziehung:

$$\delta = \ln \frac{p_s^0}{p_l^0} = \ln \alpha \cong \alpha - 1 \cong \frac{p_s^0 - p_l^0}{p_l^0}. \quad (2)$$

Wenn wir die Gültigkeit der RAOULT'schen Gesetze annehmen, so gilt ausserdem:

$$\frac{(\gamma_S/\gamma_L)_D}{(\gamma_S/\gamma_L)_K} = \frac{r_D}{r_K} = \frac{p_s^0}{p_l^0} = \alpha = e^\delta. \quad (3)$$

Hierbei ist γ_S (γ_L) die relative Konzentration (Molenbruch) der schweren (leichten) Komponente, r ist das Isotopenverhältnis γ_S/γ_L , und die Indices D und K beziehen sich auf Dampf und Kondensat.

Der Trennparameter δ ist für Gemische isotoper Verbindungen von der Grössenordnung 10^{-3} ; er ist nur in Ausnahmefällen um eine Zehnerpotenz grösser und sehr häufig kleiner.

Der direkte Vergleich der Dampfdrucke reiner isotoper Verbindungen oder die direkte Messung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes eines Gemisches isotoper Verbindungen, also die Bestimmung von δ nach den Gleichungen (1) oder (3), stellt sehr hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Dampfdruckmessungen oder der Messung des Isotopenverhältnisses und dürfte nur in den Fällen möglich sein, in denen $\delta > 10^{-3}$ ist.

Trennparametermessungen mit Hilfe von RAYLEIGH-Destillationen³⁾ des Isotopengemisches verlangen ebenfalls einen hohen Grad an experimentellem Geschick. Bei Messungen von δ -Werten mit dieser Methode treten bereits in Bereichen, in denen $\delta > 10^{-3}$ ist, grosse Schwierigkeiten auf. Auf der einen Seite ist die Übereinstimmung zwischen δ -Werten, welche von verschiedenen Autoren durch RAYLEIGH-Destillation

¹⁾ Erste Mitteilung: W. KUHN, M. THÜRKAUF & A. NARTEN, Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, Vol. 4, p. 371; im folgenden als *l. c.* bezeichnet.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.

³⁾ A. ROSE & E. ROSE, in A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Vol. 4, Interscience, New York 1951.

bestimmt wurden, oft wenig befriedigend⁴⁾; auf der anderen Seite weichen RAYLEIGH-Trennparameter und solche, die durch direkten Vergleich der Dampfdrucke isotoper Verbindungen gefunden wurden, mehr oder weniger stark voneinander ab⁵⁾. Trennparametermessungen durch RAYLEIGH-Destillation für Werte $\delta < 10^{-3}$ sind praktisch nicht möglich.

Es ist in diesem Zusammenhang von verschiedenen Autoren⁶⁾ versucht worden, mit Hilfe einer Destillationskolonne grössere Verschiebungen der Isotopenverhältnisse zu erzielen und somit kleine Dampfdruckunterschiede isotoper Verbindungen genau zu messen. Die effektive Trennstufenzahl, n_{eff} , einer Destillationskolonne lässt sich als Funktion der relativen Konzentrationen der leichter flüchtigen Komponente am oberen (γ_e) und am unteren (γ_0) Ende der Kolonne und des Trennparameters angeben⁷⁾:

$$\frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} = \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} e^{n_{\text{eff}} \delta}. \quad (4)$$

Wenn somit n_{eff} gross ist, erhalten wir auch bei kleinen δ -Werten beträchtliche, genau messbare Anreicherungen.

Eine genaue Bestimmung von δ nach Gleichung (4) ist jedoch nur dann möglich, wenn ausser γ_0 und γ_e die Trennstufenzahl n_{eff} mit hinreichender Genauigkeit bekannt ist. Dies ist bei gewöhnlichen Destillationskolonnen im allgemeinen nicht der Fall. Die effektive Trennstufenzahl hängt in empfindlicher und, zumindest bei Füllkörperkolonnen, in nicht exakt angebbarer Weise von den Dampf- und Flüssigkeits-Querschnitten in der Kolonne, vom Durchsatz, von den Diffusionswiderständen im Dampf, in der Flüssigkeit und in der Grenzfläche zwischen beiden, sowie von der Oberflächenspannung und den sonstigen Benetzungseigenschaften der Flüssigkeit in der Kolonne

Tabelle 1. Trennstufenzahlen bei unendlichem Rücklaufverhältnis, n_{ω} , gemessen in einer Füllkörperkolonne von 330 cm wirksamer Länge und einem Innendurchmesser von 1,5 cm

Gemisch	Kopfdruck (Torr)	Druckabfall (Torr)	Durchsatz (Mol/cm ² min)	n_{ω}
H ₂ ¹⁸ O/H ₂ ¹⁶ O	700	20	0,079	235
¹³ CCl ₄ / ¹² CCl ₄	165	10	0,013	162
¹³ C ₆ H ₆ / ¹² C ₆ H ₆	135	10	0,010	154
¹³ C ₆ H ₆ / ¹² C ₆ H ₆	710	7	0,013	164

⁴⁾ Z. B. Bestimmung von δ im System H₂¹⁸O/H₂¹⁶O durch RAYLEIGH-Destillation: G. N. LEWIS & R. E. CORNISH, J. Am. Soc. 55, 2616 (1933); M. H. WAHL & H. C. UREY, J. chem. Physics 3, 411 (1935); E. H. RIESENFELD & T. L. CHANG, Z. physikal. Chem. B 33, 127 (1936); N. M. ZHAVORONKOV, O. V. UVAROV & N. N. SEVRYUGOVA, Akad. Nauk SSSR 1955, 223; S. SAKATA & N. MORITA, Bull. chem. Soc. Japan 30, 254 (1957); P. BAERTSCHI & M. THÜRKAUF, Helv. 43, 80 (1960).

⁵⁾ Z. B. Bestimmung von δ im System D₂O/H₂O, s. Zusammenstellung in I. KIRSHENBAUM, Physical Properties and Analysis of Heavy Water, Nat. Nuclear Energy Series, Div. III. 4a, McGraw Hill, New York 1951. – Bestimmung von δ im System ¹⁵NO/¹⁴NO: W. KUHN, A. NARTEN & M. THÜRKAUF, Helv. 41, 669 (1958); 42, 1434 (1959); K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 41, 1342 (1958); K. CLUSIUS, M. VECCHI, A. FISCHER & G. PIESBERGEN, Helv. 42, 1975 (1959).

⁶⁾ J. SPEVACK, Distillation, SAM Report M-468, Dec. 13, 1943; J. SPEVAC & E. GRABOWSKI, *ibid.* A-1252, Mar. 17, 1944; G. M. BEGUN, J. chem. Physics 25, 1279 (1956).

⁷⁾ M. R. FENSKE, Ind. Eng. Chemistry 24, 482 (1932).

ab. Als Beispiel sind in der Tabelle 1 die in ein und derselben Kolonne gemessenen Trennstufenzahlen bei unendlichem Rücklaufverhältnis für verschiedene Gemische angegeben. Die in der Tabelle zusammengestellten Kolonnendaten beweisen eindeutig, dass die in einer gegebenen Kolonne realisierbaren Trennstufenzahlen für verschiedene Gemische allenfalls der Grössenordnung nach abgeschätzt werden können; eine Trennparametermessung allein auf der Basis von Gleichung (4) mit einer Destillationskolonne ist entsprechend nur als rohe Abschätzung möglich.

Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit ist die Bestimmung des Trennparameters aus der gemessenen Abhängigkeit der Anreicherung $e^{n\delta}$ vom Rücklaufverhältnis R . Man misst die Anreicherung $e^{n_{\text{eff}}\delta}$ beim Rücklaufverhältnis R und die Anreicherung $e^{n_{\omega}\delta}$ bei $R = \infty$, unter den gleichen Arbeitsbedingungen. δ kann dann graphisch bestimmt werden aus der von W. KUHN⁸⁾ angegebenen Beziehung:

$$n_{\omega} = \frac{R}{1 + (R + 1)\delta} \ln \frac{\gamma_e - \frac{\gamma_e}{1 + (R + 1)\delta}}{\gamma_0 - \frac{\gamma_e}{1 + (R + 1)\delta}}. \quad (5)^9)$$

Über die experimentelle Verifizierung, sowie über Einzelheiten der Auswertung sei auf die Literatur verwiesen¹⁰⁾.

2. Trennparameterbestimmung mit einer Destillationskolonne, deren Trennstufenzahl genau angebar ist

Die Methode der δ -Bestimmung nach Gleichung (5) verlangt genaue Kenntnis der Produkte $n_{\omega}\delta$ und $n_{\text{eff}}\delta$, sowie von R für ein gegebenes Gemisch unter konstanten Arbeitsbedingungen. Vor allem verlangt sie die Konstanz des Durchsatzes in der Kolonne zwischen der Messung von $n_{\text{eff}}\delta$ und $n_{\omega}\delta$. Diese möglichen Fehlerquellen werden umgangen in einem Verfahren, über welches in der ersten Mitteilung dieser Reihe¹⁾ berichtet wurde und das in der Zwischenzeit weiter überprüft und ausgearbeitet worden ist.

Unter bestimmten, aber leicht realisierbaren Bedingungen hängt die effektive Trennstufenzahl n_{eff} in einer Destillationskolonne ausschliesslich vom Rücklaufverhältnis R ab.

Wie in *l. c.* gezeigt wurde, gilt die Beziehung¹²⁾

$$n_{\text{eff}} = R \quad (6)$$

unter der Voraussetzung, dass:

$\delta \ll 1$; da diese Arbeit die genaue Bestimmung *kleiner* δ -Werte zum Inhalt hat, ist diese Bedingung immer erfüllt.

$R\delta \ll 1$; trotz dieser erheblichen Beschränkung der nach (6) und (4) erzielbaren Anreicherung ist es im allgemeinen möglich, Anreicherungen zu erzielen, welche eine genaue δ -Messung gestatten, ohne diese Beschränkung zu verletzen.

⁸⁾ W. KUHN, P. BAERTSCHI & M. THÜRKAUF, *Chimia* 8, 150 (1954), Gleichung (20e).

⁹⁾ (5) wurde aus einer allgemeineren Beziehung für den wichtigen Spezialfall $\delta \ll 1$, $\gamma_0 \ll 1$, $\gamma_e \ll 1$ abgeleitet. Es sei hier darauf hingewiesen, dass Gleichung (5) mit der von MONSE *et al.*¹⁰⁾ benutzten Beziehung von COHEN¹¹⁾ identisch ist.

¹⁰⁾ E. U. MONSE, W. SPINDEL, L. N. KAUDER & T. I. TAYLOR, *J. chem. Physics* 32, 1560 (1960); weitere Literatur s. d.

¹¹⁾ K. COHEN, *J. chem. Physics* 8, 588, (1940); *The Theory of Isotope Separation*, McGraw Hill Book Co., Inc., New York 1951, p. 32, Gleichung 2.13.

¹²⁾ W. KUHN, *Helv.* 35, 1684 (1952), insbesondere dortige Gleichung (72), (72a).

$R \ll n_\omega$; n_ω ist (für den hier ausschliesslich betrachteten Fall $\delta \ll 1$) die Trennstufenzahl bei unendlichem Rücklaufverhältnis. n_ω kann grundsätzlich beliebig gross gemacht werden, indem die Kolonne entsprechend lang gemacht wird.

Gleichung (6) gilt unter diesen einschränkenden Bedingungen genau. Wenn wir uns bezüglich der Gültigkeit von (6) mit einer Genauigkeit von 1% begnügen, so lässt sich die Bedingung $R \ll n_\omega$ ersetzen durch die präzisere Einschränkung $R \leq n_\omega/4$ (*l. c.*).

Im allgemeinen ist es möglich, die Grössenordnung von n_ω abzuschätzen. Die Bedingungen $\delta \ll 1$ und $R\delta \ll 1$, oder infolge (6) $n_{\text{eff}}\delta \ll 1$, sind bei den betrachteten Gemischen isoter Verbindungen praktisch immer erfüllt. Der Bedingung $R \leq n_\omega/4$ kann durch die Wahl eines geeigneten Rücklaufverhältnisses (welches immer noch gross sein kann) Rechnung getragen werden. δ kann also jetzt auf der Grundlage von (4) und (6) mit Hilfe der resultierenden Gleichung

$$\delta = \frac{1}{R} \ln \left(\frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} \frac{1 - \gamma_0}{\gamma_0} \right) \quad (7)$$

bestimmt werden.

Eine Kolonne zur Bestimmung kleiner Trennparameter nach der im vorhergehenden beschriebenen Methode wurde *l. c.* eingehend beschrieben. Die gleiche Kolonne wurde benutzt zu δ -Bestimmungen in den Systemen $^{13}\text{CCl}_4/^{12}\text{CCl}_4$ und $^{13}\text{C}_6\text{H}_6/^{12}\text{C}_6\text{H}_6$.

$^{13}\text{CCl}_4/^{12}\text{CCl}_4$. Das verwendete Gemisch war Tetrachlorkohlenstoff «p. a. MERCK» natürlicher Isotopenhäufigkeit. Die Kolonne wurde bei einem Kopfdruck von 165 Torr und einem Durchsatz von 0,013 Mol/cm² min betrieben. Der Druckabfall über der Kolonne betrug 10 Torr, die Temperatur am unteren Ende der Kolonne 35,0° C. Zur Analyse der Kohlenstoffisotopen wurden die CCl_4 -Proben nach einer von BAERTSCHI & THÜRKAUF¹³⁾ angegebenen Methode mit einem Hochspannungsfunken in einer Sauerstoffatmosphäre zu CO_2 verbrannt. Die Genauigkeit der ^{13}C -Analysen betrug im Mittel $\pm 0,1\%$; die Isotopenanalysen wurden in einem Massenspektrometer vom Typ CEC-Nier 21-201 mit Doppelkollektor ausgeführt. Die Trennstufenzahl der Kolonne bei $R = \infty$ betrug 162, die Bedingung $R \leq n_\omega/4$ war also für $R \leq 40$ erfüllt. Aus insgesamt 13 Einzelmessungen mit R zwischen 14 und 23 wurde δ nach (7) bestimmt zu

$$\delta = (1,91 \pm 0,04) 10^{-3}, t = 35,0^\circ \text{ C.}$$

$^{13}\text{C}_6\text{H}_6/^{12}\text{C}_6\text{H}_6$. Das verwendete Gemisch war Benzol «p. a. MERCK» natürlicher Isotopenhäufigkeit. Die Kolonne wurde bei Kopfdrukken von 135 (710) Torr und Durchsätzen von 0,010 (0,013) Mol/cm² min betrieben. Der Druckabfall über der Kolonne betrug 10 (7) Torr, die Temperatur am unteren Ende der Kolonne 34,6 (78)° C. Die Isotopenanalysen wurden nach der unter¹³⁾ beschriebenen Methode ausgeführt. Die Trennstufenzahl der Kolonne bei $R = \infty$ betrug 154 (164), die Bedingung $R \leq n_\omega/4$ war also für $R \leq 40$ erfüllt. Aus insgesamt 18 (16) Einzelmessungen mit R zwischen 30 und 40 (20 und 40) wurde δ nach (7) bestimmt zu:

$$\delta = (2,30 \pm 0,11) 10^{-4}, t = 34,6^\circ \text{ C.}$$

$$\delta = (3,50 \pm 0,23) 10^{-4}, t = 78^\circ \text{ C.}$$

¹³⁾ P. BAERTSCHI & M. THÜRKAUF, *Helv.* 39, 79 (1956).

3. Der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopieeffekt in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol

Die Ergebnisse der Trennparametermessungen an Tetrachlorkohlenstoff und an Benzol sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Trennparameter in den Systemen $^{13}\text{CCl}_4/^{12}\text{CCl}_4$, $\text{C}^{37}\text{Cl}_4/\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{13}\text{C}_6\text{H}_6/^{12}\text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$. Positives δ bedeutet höheren Dampfdruck der schweren Spezies

$^{\circ}\text{C}$	$\ln \frac{p^0(^{13}\text{CCl}_4)}{p^0(^{12}\text{CCl}_4)}$	$\ln \frac{p^0(\text{C}^{37}\text{Cl}_4)}{p^0(\text{C}^{35}\text{Cl}_4)}$	$\ln \frac{p^0(^{13}\text{C}^{12}\text{C}_5\text{H}_6)}{p^0(^{12}\text{C}_6\text{H}_6)}$	$\ln \frac{p^0(^{13}\text{C}_6\text{H}_6)}{p^0(^{12}\text{C}_6\text{H}_6)}$	$\ln \frac{p^0(^{12}\text{C}_6\text{D}_6)}{p^0(^{12}\text{C}_6\text{H}_6)}$	$\ln \frac{p^0(^{13}\text{C}_6\text{D}_6)}{p^0(^{12}\text{C}_6\text{H}_6)}$
35,0	$1,91 \times 10^{-3}$ a)	-10^{-4} c)				
35,0	$2,10 \times 10^{-3}$ b)					
20,0					$2,46 \times 10^{-2}$ e)	
34,6			$2,30 \times 10^{-4}$ a)	$1,38 \times 10^{-3}$ d)	$2,57 \times 10^{-2}$ e)	$2,71 \times 10^{-2}$ d)
45,0					$2,59 \times 10^{-2}$ e)	
78,0			$3,50 \times 10^{-4}$ a)	$2,10 \times 10^{-3}$ d)	$2,46 \times 10^{-2}$ e)	$2,67 \times 10^{-2}$ d)

a) Diese Arbeit.
 b) H. J. KUHN, RAYLEIGH-Destillation, noch unveröffentlicht.
 c) P. BAERTSCHI, W. KUHN & H. KUHN, Nature 171, 1018 (1953).
 d) Berechnet, siehe Text.
 e) R. T. DAVIS & R. W. SCHIESSLER, J. physic. Chemistry 57, 966 (1953).

Es sei hier noch einmal auf die gute Übereinstimmung der nach zwei verschiedenen Methoden bestimmten δ -Werte für $^{13}\text{CCl}_4/^{12}\text{CCl}_4$ hingewiesen (Spalte 1, Tab. 2). Der Trennparameter für $\text{C}^{37}\text{Cl}_4/\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ (Spalte 2, Tab. 2) ist eine Abschätzung nach älteren Messungen; eine genaue Bestimmung dieses Wertes nach der im vorhergehenden beschriebenen Methode wird in einer folgenden Arbeit dieser Reihe veröffentlicht werden.

Auf Grund einfacher Überlegungen^{14) 15)} lässt sich zeigen, dass der effektive Trennparameter $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ für Benzol identisch ist mit dem relativen Dampfdruckunterschied $\ln[p^0(^{13}\text{C}^{12}\text{C}_5\text{H}_6)/p^0(^{12}\text{C}_6\text{H}_6)]$ (Spalte 3, Tab. 2); in gleicher Weise existieren in den vorliegenden einfachen Fällen (Gültigkeit der RAOULT'schen Gesetze, statistische Verteilung der einzelnen Nukliden auf die verschiedenen Molekelspezies) die folgenden Beziehungen zwischen den experimentell bestimmten effektiven Trennparametern $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$ und $\delta(\text{D}/\text{H})$ und den relativen Dampfdruckunterschieden einzelner Molekelspezies:

$$\delta(^{13}\text{C}_6\text{H}_6/^{12}\text{C}_6\text{H}_6) = 6 \cdot \delta(^{13}\text{C}^{12}\text{C}_5\text{H}_6/^{12}\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$\delta(^{13}\text{C}_6\text{D}_6/^{12}\text{C}_6\text{H}_6) = \delta(^{13}\text{C}_6\text{H}_6/^{12}\text{C}_6\text{H}_6) + \delta(^{12}\text{C}_6\text{D}_6/^{12}\text{C}_6\text{H}_6)$$

(Spalten 4 und 6, Tab. 2).

Auffallend und interessant an den $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Trennparametern bei Tetrachlorkohlenstoff und bei Benzol ist der relativ höhere Dampfdruck der schweren Molekelspezies. Der gleiche Effekt wurde für den D/H-Trennparameter in Benzol beobachtet¹⁶⁾.

¹⁴⁾ A. NARTEN, J. chem. Physics, im Druck.

¹⁵⁾ C. K. INGOLD, C. G. RAISIN & C. L. WILSON, J. chem. Soc. 1936, 915; R. T. DAVIS & R. W. SCHIESSLER, J. physic. Chemistry 57, 966 (1953).

¹⁶⁾ P. BAERTSCHI & W. KUHN, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1957, p. 65; Helv. 40, 1084 (1957).

Dieser eigenartige Tatbestand lässt sich widerspruchlos deuten, wenn man nach BAERTSCHI & KUHN¹⁶⁾ den Einfluss IR.-aktiver intramolekularer Schwingungen auf die VAN DER WAALS'sche Anziehung der Molekeln berücksichtigt. Der gemessene Trennparameter δ lässt sich dann darstellen (in erster Näherung) als Summe zweier Grössen $\delta_N + \delta_{IR}$. δ_N ist der «normale» Anteil des Trennparameters, der von der Nullpunktenergie der Schwingung der Gesamtmolekel im Flüssigkeitsgitter herrührt; dieser Anteil ist immer negativ, d. h. er bewirkt die relative Leichterflüchtigkeit der leichten Molekelspezies, und er nimmt proportional T^2 ab. δ_{IR} ist der «Infrarotanteil» des Trennparameters, der von der Herabsetzung der VAN DER WAALS'schen Anziehung der Molekeln durch intramolekulare IR.-aktive Schwingungen herrührt; dieser Anteil ist immer positiv, d. h. er bewirkt die relative Leichterflüchtigkeit der schweren Molekelspezies, und er nimmt proportional T ab. Wie bereits in der zitierten Arbeit¹⁶⁾ auseinandergesetzt wurde, hat im Falle des CCl_4 die Substitution der Chloratome nur sehr schwache IR.-Frequenzverschiebungen zur Folge, während die Vibration des C-Atoms im CCl_4 -Tetraeder zugleich stark IR.-aktiv ist und eine Substitution des C-Atoms beträchtliche Verschiebungen der Vibrationsfrequenz zur Folge hat. Bei Raumtemperatur überwiegt daher bei δ ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) der sehr kleine «normale» Effekt, während bei δ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) der «IR.-Effekt» Vorzeichen und Grössenordnung des Trennparameters bestimmt.

BAERTSCHI & KUHN¹⁶⁾ wiesen bereits darauf hin, dass grundsätzlich Fälle denkbar seien, in denen «normaler» und «IR.»-Anteil des Trennparameters bei der Messtemperatur von gleicher Grössenordnung (aber verschiedenen Vorzeichens) seien; auf Grund der stark verschiedenen Temperaturabhängigkeit dieser einander entgegengesetzten Effekte wäre die Folge, dass der gemessene δ -Wert zunächst negativ wäre, den Wert $\delta = 0$ und darauf ein Maximum durchliefe und bei hohen Temperaturen wiederum gegen den Wert $\delta = 0$ gehen würde. Ein solcher Fall scheint in dem gemessenen System isotoper Benzolmolekeln vorzuliegen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Dampfdruckunterschieden isotoper Verbindungen beschrieben, welche es gestattet, auch sehr kleine Trennparameter mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Nach dieser Methode wurden die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopieeffekte im Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht für CCl_4 und C_6H_6 gemessen. Vorzeichen und Temperaturverlauf der Trennparameter werden anhand der BAERTSCHI-KUHN-Theorie (IR.-Anteil der Dispersionswechselwirkung als Ursache für grössere Flüchtigkeit der schweren Molekelspezies) diskutiert.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel
