

184. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XL. Die Dampfdrucke von ^{36}Ar und ^{40}Ar zwischen Schmelz- und Siedepunkt¹⁾

von K. Clusius †*), K. Schleich und M. Vogelmann

(15. III. 63)

Bald nachdem MAX PLANCK die Nullpunktsenergie in die Quantentheorie eingeführt hatte, wurde der Einfluss dieser Grösse auf den Dampfdruck bei Isotopen näher untersucht²⁾. So kann das Dampfdruckverhältnis p_L/p_S des leichten Isotops ^{36}Ar und des schweren Isotops ^{40}Ar mit der Reihenentwicklung

$$\ln(p_L/p_S) = \frac{3}{40} \left(1 - \frac{M_L}{M_S}\right) \left(\frac{\Theta_L}{T}\right)^2 - \frac{1}{2240} \left(1 - \left(\frac{M_L}{M_S}\right)^2\right) \left(\frac{\Theta_L}{T}\right)^4 + \dots \quad (1)$$

abgeschätzt werden, die für feste Edelgase unter folgenden Voraussetzungen gilt: 1) Es existiert eine Nullpunktsenergie. 2) Die Atomwärme des festen Kondensats lässt sich durch eine DEBYE'sche charakteristische Temperatur Θ darstellen. 3) Die Differenz der Atomwärmen konstanten Drucks und konstanten Volumens sind für die Isotope gleich, d. h. $\Delta C_p \approx \Delta C_v$. 4) Die Eigenfrequenzen des Gitters verhalten sich umgekehrt wie die Wurzeln der schwingenden Atommassen M . Es wird also ein harmonisches Kraftgesetz angenommen und die auf die Anharmonizität zurückzuführende thermische Ausdehnung vernachlässigt.

Bei 15°K findet man für festes Argon einen Θ -Wert³⁾⁴⁾ von 82°, der beim Erwärmen bis zum Schmelzpunkt bei 83,8° K auf 70° sinken soll⁵⁾. Eine experimentelle Bestimmung des Θ -wertes ist in der Nähe des Schmelzpunktes leider noch nicht möglich, weil die gemessenen C_p -Werte auf C_v mangels geeigneter Unterlagen nicht umgerechnet werden können. Gl. (1) liefert bei einer Variation von Θ zwischen 70° und 85° am Schmelzpunkt das in Fig. 1 dargestellte Dampfdruckverhältnis. Auf Grund dieser Abschätzung hielten wir schon früher einen (p_L/p_S) -Wert von 1,006 nahe am Tripelpunkt für wahrscheinlich und zeigten durch einen Rektifikationsversuch, dass er der Wahrheit tatsächlich recht nahe kommt⁶⁾.

Später haben BOATO und Mitarbeiter im Flüssigkeitsgebiet bis zum kritischen Punkt das Dampfdruckverhältnis der Argonisotope auf einem Umweg bestimmt,

*) Mit tiefem Bedauern hat das Redaktionskomitee der Helvetica Chimica Acta von dem am 28.V.63 eingetreten Hinschied von Prof. KLAUS CLUSIUS Kenntnis genommen.

1) Tieftemperaturforschung XXXIX: Atom- und Elektronenwärme des Chroms zwischen 14° K und 273° K, Z. Naturforsch. 17a, 522 (1962).

2) F. A. LINDENMANN, Philos. Mag. 37, 523 (1919); 38, 173 (1919); H. VAN DYK, Diss. Leiden 1935, S. 17.

3) K. CLUSIUS, Z. physikal. Chem. B 31, 459 (1936).

4) P. FLUBACHER, A. J. LEADBETTER & J. A. MORRISON, Proc. VIIIth International Conference on Low Temperature Physics, Toronto 1960, S. 695, und Proc. physic. Soc. 78, 1449 (1961); s. a. B. F. FIGGINS, Proc. physic. Soc. 76, 732 (1960).

5) O. K. RICE, J. chem. Physics 12, 289 (1944).

6) K. CLUSIUS & H. MEYER, Helv. 36, 2045 (1953).

indem die Gleichgewichts-Zusammensetzung der beiden Phasen mit einem genauen Massenspektrometer gemessen und unter Heranziehung einer Zustandsgleichung auf das Dampfdruckverhältnis umgerechnet wurde⁷⁾.

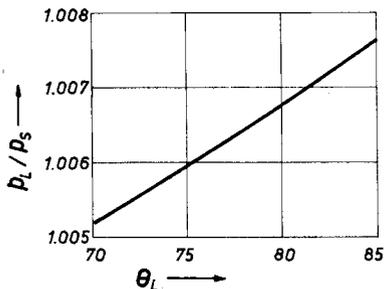


Fig. 1. Dampfdruckverhältnis p_L/p_S des leichten und schweren Argonisotops ^{36}Ar und ^{40}Ar am Schmelzpunkt, berechnet nach Gl. (1) als Funktion der charakteristischen Temperatur θ_L des leichten Isotops

Inzwischen hatten wir im Rahmen anderer Untersuchungen 1,2 Liter reines ^{36}Ar dargestellt. In der vorliegenden Arbeit wird der Dampfdruck der reinsten, $1/2$ Liter betragenden Mittelfraktion dieses Gases mit dem Dampfdruck des gewöhnlichen Argons verglichen, das ja fast isotopenreines ^{40}Ar ist. Dabei wurde die von uns früher entwickelte Messmethode benutzt⁸⁾. Weiter erwies es sich als wünschenswert, die Dampfdruckkurve des gewöhnlichen Argons erneut an die gut bekannte Dampfdruckkurve des Sauerstoffs anzuschliessen.

Darstellung der Gase. – 1. Sauerstoff wurde in zwei Darstellungen durch Erhitzen von Kaliumpermanganat in einer evakuierten Allglasapparatur gewonnen. Das Rohgas wurde zwischen flüssiger Luft und flüssigem Stickstoff destilliert und schliesslich einmal, bzw. zweimal in einer Füllkörperkolonne rektifiziert. Dabei wurden etwa vorhandene Stickstoffspuren mit dem Vorlauf sicher beseitigt.

O_2 (Rohgas 10 Liter)

- 1) Destillation (85° bis 77°)
 - 2) Rektifikation bei 77° K
- Vorlauf 1,5 l ↓ Nachlauf 3,6 l
- Mittelfraktion O_2 I (4,9 l)

O_2 (Rohgas 20 Liter)

- 1) Destillation (85° bis 77°)
 - 2) 1. Rektifikation bei 77° K
- Vorlauf 5,8 l ↓ Nachlauf 3,1 l
1. Mittelfraktion 11,1 l
 - 2) 2. Rektifikation bei 77° K
- Vorlauf 3,0 l ↓ Nachlauf 3,4 l
2. Mittelfraktion O_2 II (4,7 l)

Eine Verschiedenheit des Dampfdrucks oder anderer Eigenschaften der beiden O_2 -Darstellungen konnte nicht festgestellt werden.

2. Gewöhnliches Argon von höchster Reinheit (Verunreinigungen weniger als 20 ppm) wurde in eine Trennrührapparatur gefüllt, um ihm einen Teil der leichten Isotope, aber auch sämtliche etwa noch vorhandenen Verunreinigungen von kleinerem Molgewicht als 40, wie N_2 , O_2 , Ne, He, quantitativ zu entziehen. Mit einem Atlas-Massenspektrometer CH_4 wurde vor und nach den Dampfdruckmessungen die Zusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse für das leichte Isotop sind in der folgenden Zusammenstellung gleich mit aufgenommen; bei beiden Isotopen konnten massenspektroskopisch keine Verunreinigungen festgestellt werden.

⁷⁾ G. BOATO, G. SCOLES & M. E. VALLAURI, *Nuovo Cimento* 14, 735 (1959); G. BOATO, G. CASANOVA & M. E. VALLAURI, *ibid.* 16, 505 (1960).

⁸⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, *Helv.* 41, 1342 (1958).

Argonanalysen

	³⁶ Ar	³⁸ Ar	⁴⁰ Ar
Natur-Argon ⁹⁾	0,337%	0,063%	99,600%
Schweres Argon (zur Messung verwendet)	0,176%	0,056%	99,768%
Leichtes Argon (zur Messung verwendet)	99,992%	0,004%	0,004%

Der etwas verminderte Gehalt des schweren Argons an leichten Isotopen beeinflusst seine Dampfdruckkurve höchstens im Verhältnis 1:10⁶, d. h. bei 600 Torr wird der Druck um $5 \cdot 10^{-3}$ Torr kleiner gefunden als bei gewöhnlichem Argon, ein Effekt, der durchaus zu vernachlässigen ist.

3. Das reine ³⁶Argon war in zwei Trennrohranlagen aus 500 l technischem Argon in 3 Schritten durch Thermodiffusion abgespalten worden:

Ausgangs- material		1. Schritt	2. Schritt		3. Schritt
500 l 0,337% ³⁶ Ar	Reinigung von N ₂ durch Ca	15 l → 5–10% ³⁶ Ar	3 l → 35–60% ³⁶ Ar	Reinigung von N ₂ , O ₂ durch Ca; von Ne, He durch Adsorp- tionskohle	1,2 l > 99% ³⁶ Ar

Von dem Produkt des dritten Schrittes wurden 0,5 l aus der Trennrohranlage so entnommen, dass Spuren leichterer Edelgase auf der leichten Seite und die Isotope ³⁸Ar und ⁴⁰Ar auf der schweren Seite quantitativ zurückblieben. Das erhaltene Gas war von vorzüglicher Reinheit und enthielt 99,992% ³⁶Ar, wie die vorstehende Tabelle ausweist.

4. *Reinheitsprüfung.* Obwohl alle erdenkliche Sorgfalt während der Darstellung der Gase angewendet und jede Operation unter dem Gesichtspunkt der Ausschaltung möglicher oder erkannter Verunreinigungen vorgenommen wurde, liessen wir es nicht an weiteren Reinheitsprüfungen fehlen. Für Argon besteht das wichtigste Kriterium in der Schärfe des Schmelzpunkts, die durch genaue Verfolgung des Tripelpunktendrucks kontrolliert wurde¹⁰⁾. Beim Sauerstoff gibt es diese Möglichkeit wegen des niedrigen Tripelpunktendrucks nicht, doch bietet das übereinstimmende Verhalten der beiden Darstellungen O₂ I und O₂ II eine ausreichende Gewähr für die Reinheit.

Ferner wurde eine Kontrolle der Dichten mit der Gaswaage durchgeführt. Durch Vergleich der Schwebedrucke von Normalluft ($M_L = 28,961$) und von schwerem Argon wurde erst das «chemische» Atomgewicht und durch Multiplikation mit 1,000275 das «physikalische» Atomgewicht ermittelt. Man fand unter Berücksichtigung der Abweichung vom idealen Gaszustand für das gewöhnliche Argon $M(^{40}\text{Ar}) = 39,998 \pm 0,010$, während nach der massenspektroskopischen Analyse 39,967 zu erwarten war. Legt man letzteren Wert als Standard zugrunde, so erhält man für das leichte Argon ein Atomgewicht von 35,983 im Vergleich zum massenspektroskopischen Wert 35,978 für reines ³⁶Ar.

Ergebnisse der Dampfdruckmessungen. – Der Vergleich der O₂- mit den Ar-Dampfdrücken lieferte die Werte von Tab. 1, wobei die Temperaturen nach den Angaben des Bureau of Standards berechnet wurden¹¹⁾. Beim Argon liegen Schmelz- und normaler Siedepunkt dicht beieinander, und unsere Resultate umspannen daher nur einen Temperaturbereich von 3°. Innerhalb dieses Intervalls werden sie sehr gut durch die Beziehung

$$\text{Argon } \log p \text{ (Torr)} = 6,90988 - (351,75/T) \quad (2)$$

dargestellt, wie Fig. 2 und Tab. 1 zeigen.

⁹⁾ A. O. NIER, Physical Rev. 77, 789 (1950).

¹⁰⁾ S. z. B. K. CLUSIUS & A. FRANK, Z. physikal. Chem. B 34, 422 (1936).

¹¹⁾ H. J. HOGG, J. Res. nat. Bur. Standards 44, 321 (1950).

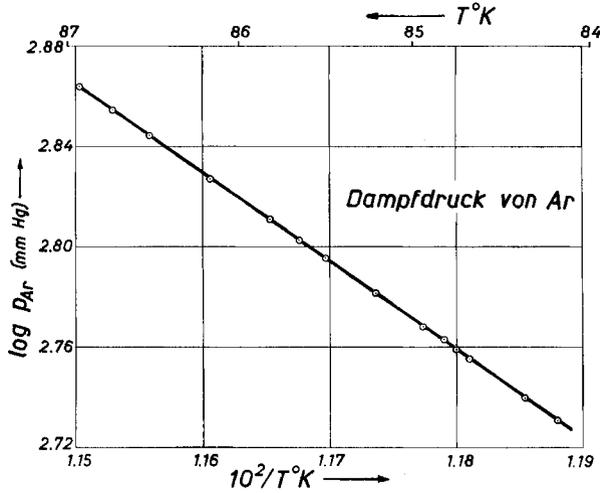


Fig. 2. Dampfdruck von gewöhnlichem, flüssigem Argon im $\log p/T$ -Diagramm nach Gl. (2), erhalten durch Vergleich mit dem Dampfdruck des Sauerstoffs (s. Tab. 1)

Tabelle 1. Dampfdruckvergleich von Sauerstoff und Argon zwischen Schmelz- und Siedepunkt

Isotope Zusammensetzung des Sauerstoffs: 99,76% ^{16}O ; 0,04% ^{17}O ; 0,20% ^{18}O

Isotope Zusammensetzung des Argons: 0,18% ^{36}Ar ; 0,06% ^{38}Ar ; 99,76% ^{40}Ar

T °K	p_{O_2} Torr	Torr p_{Ar} (beobachtet)	Torr p_{Ar} (berechnet nach Gl. 6)	Torr p_{Ar} (beob.) - p_{Ar} (ber.)
83,82	—	516,76 (Trp)	—	—
84,18	385,35	538,62	538,70	- 0,08
84,36	393,69	549,58	549,82	- 0,24
84,67	*408,88	569,53	569,55	- 0,02
84,74	412,42	574,28	574,06	+ 0,22
84,82	416,25	579,11	579,14	- 0,03
84,93	421,98	586,81	586,73	+ 0,08
85,20	435,72	604,75	604,67	+ 0,08
85,49	451,06	624,57	624,56	+ 0,01
85,64	*459,03	635,13	634,93	+ 0,20
85,81	468,06	646,70	646,80	- 0,10
86,16	487,38	671,77	671,87	- 0,10
86,52	*508,01	698,57	698,75	- 0,18
86,73	*520,78	715,15	715,13	+ 0,02
87,94	532,85	730,71	730,75	- 0,04
86,30	—	—	760,00	—

Die *-Werte sind mit O_2II , die übrigen mit O_2I gemessen.

In Tab. 2 sind die analytischen Ausdrücke für verschiedene neuere Dampfdruckmessungen von gewöhnlichem Argon zusammengestellt. Zunächst liegt eine englisch-holländische Gemeinschaftsarbeit vor, die den Bereich des festen Zustands bis zum kritischen Punkt berücksichtigt¹²⁾. Die für das Flüssigkeitsgebiet zwischen Tripel-

¹²⁾ A. M. CLARK, F. DIN & J. ROBB, sowie A. MICHELS, T. WASSENAAR & TH. ZWIETERING, *Physica* 17, 876 (1951).

punkt und kritischer Temperatur aufgestellte 2-konstantige Gleichung (Londoner Auswertung) ist lediglich eine Näherung und scheidet für die Berechnung der Neigung der Dampfdruckkurve am Siedepunkt aus. Die Autoren teilen zwar in einem Diagramm die Abweichungen ihrer Formel gegen die Beobachtungen mit, doch gestattet ihre Darstellung nicht ohne weiteres, die notwendigen Korrekturen anzubringen. Für das Gebiet oberhalb von Atmosphärendruck geben sie noch eine Gleichung mit 4 Konstanten an (Amsterdamer Auswertung), welche die Beobachtungen ausgezeichnet wiedergibt und wohl unbedenklich bis zum Siedepunkt extrapoliert werden darf. FREEMAN & HALSEY haben beim Argon einigermassen stimmende Werte erhalten, während ihre Ergebnisse für Krypton und Xenon vermutlich wegen mangelnder Reinheit der Gase verfälscht sind¹³⁾. Zuletzt haben FLUBACHER, LEADBETTER & MORRISON⁴⁾ Dampfdrucke für festes und flüssiges Argon samt den betreffenden 2-konstantigen Gleichungen mitgeteilt. Die Angaben der Gleichungen von FREEMAN, HALSEY, FLUBACHER u. Mitarb. und unserer Arbeit unterscheiden sich zwischen Tripel- und Siedepunkt maximal um 0,4 bis 0,7 Torr, d. h. um 0,09 bis 0,13%, wobei die etwas verschiedene Wahl des Eispunkts (bei uns 273,16° K) nicht in Rechnung gestellt ist. Für die Neigung der Dampfdruckkurven, die für den Siedepunkt ebenfalls in Tab. 2 verzeichnet sind, ist der Unterschied allerdings grösser; er beträgt maximal etwa 0,7%.

Tabelle 2. *Dampfdruckgleichungen für Argon*

Nr.	$\log p$ (Torr)	dp/dT in Atm/Grad am Siedepunkt: 87,30° K	Autoren
a	$-(346/T) + 6,84451$	(0,10454)	CLARK und Mitarbeiter ¹²⁾ . Auswertung London 1951 (gültig in 1. Näherung im gesamten Flüssigkeitsbereich)
b	$-\frac{550,8211}{T} - 8,7849395 \log T$ $+ 0,0174713 T + 21,83790$	0,10602	MICHELS und Mitarbeiter ¹²⁾ . Auswertung Amsterdam 1951 (gültig zwischen normalem Siedepunkt und kritischer Temperatur)
c	$-(352,8/T) + 6,9224$	0,10659	FREEMAN-HALSEY ¹³⁾ 1956 (gültig zwischen Schmelz- und Siedepunkt)
d	$-(350,48/T) + 6,89537$	0,10584	FLUBACHER, LEADBETTER & MORRISON ⁴⁾ 1960 (gültig zwischen Schmelz- und Siedepunkt)
e	$-(351,75/T) + 6,9099$	0,10625	diese Arbeit 1962 (gültig zwischen Schmelz- und Siedepunkt)

¹³⁾ M. P. FREEMAN & G. D. HALSEY, *J. physical Chemistry* 60, 1119 (1956). Der von den Autoren angegebene Tripelpunkt- und Siedepunkt des Argons ist um 2,7 Torr, der des Kryptions um 11 Torr, der des Xenons sogar um 36 Torr zu niedrig.

Bei der Reinheitsprüfung wurde der Tripelpunktswdruck des gewöhnlichen Argons zu 516,76 Torr gefunden, womit sich nach Gl. (2) die Schmelztemperatur zu $83,81_8^\circ \text{K}$ ergibt. Beide Werte stimmen sehr gut mit neueren Ergebnissen anderer Autoren überein, wie Tab. 3 zeigt. Dem Vorschlag von MICHELS u. Mitarb.¹⁴⁾ bzw. STAVELEY u. Mitarb.¹⁵⁾, den Argonschmelzpunkt als thermometrischen Fixpunkt zu verwenden, können wir unbedingt zustimmen. Das Gas muss jedoch von äusserster Reinheit sein.

Tabelle 3. *Tripelpunktswdaten von Argon*

p_{Tr} (Torr)	T_e °K	Messmethode	Autoren
516,3	83,85	Pb-Thermometer	CLUSIUS ⁸⁾
516,85	—	Dreiphasengleichgewicht	CLUSIUS & STAVELEY ¹⁶⁾
516,8	83,78	O ₂ -Thermometer	CLUSIUS & WEIGAND ¹⁷⁾
(515,7)	83,78	O ₂ -Thermometer	CLARK und Mitarbeiter ¹²⁾
—	83,817	Pt-Thermometer	MICHELS und Mitarbeiter ¹⁴⁾
516,82	83,819	O ₂ -Thermometer	STAVELEY und Mitarbeiter ¹⁵⁾
(514,1)	83,77	Pt-Thermometer	FREEMAN & HALSEY ¹³⁾
516,76	83,818	Dreiphasengleichgewicht und O ₂ -Thermometer	diese Arbeit

Bei den Angaben des Tripelpunktswdrucks muss stets die Art der Messung beachtet werden. Am genauesten ist die Beobachtung des Dreiphasengleichgewichts in einer geeigneten Apparatur¹⁰⁾, eine Messmethode, zu der sich merkwürdigerweise manche Autoren nicht entschliessen können, obwohl sie besonders einfach ist, weil dabei jede Temperaturmessung wegfällt. Die Bestimmung aus dem Schnitt der Dampfdruckkurven von festem und flüssigem Kondensat ist weniger zuverlässig und die Berechnung aus einer der Dampfdruckkurven und der anderweitig, etwa kalorimetrisch, festgestellten Schmelztemperatur liefert noch weniger sichere Resultate. Eine Variation der Temperatur von $\pm 0,01^\circ$ beeinflusst beim Argon den Tripelpunktswdruck bereits um $\pm 0,6$ Torr. Wir halten es daher für gerechtfertigt, alle Werte einzuklammern, die nicht auf der unmittelbaren Beobachtung des Dreiphasengleichgewichts beruhen.

Über die Lage des gewöhnlichen Siedepunkts besteht schon seit längerer Zeit Übereinstimmung, wie aus Tab. 4 hervorgeht.

Tabelle 4. *Siedepunkt von Argon*

T_s °K	Messmethode	Autoren
87,29	O ₂ -Thermometer	CLUSIUS & FRANK ¹⁰⁾
87,29	O ₂ -Thermometer	CLARK u. Mitarb. ¹²⁾
87,29	Pt-Thermometer	FREEMAN & HALSEY ¹³⁾
87,30	O ₂ -Thermometer	diese Arbeit

¹⁴⁾ A. MICHELS, T. WASSENAAR, TH. SLUYTERS & W. DE GRAAFF, *Physica* 23, 89 (1957).

¹⁵⁾ R. A. H. POOL, B. SHIELDS & L. STAVELEY, *Nature* 181, 831 (1958).

¹⁶⁾ K. CLUSIUS & L. STAVELEY, *Z. physikal. Chem. B* 49, 1 (1941).

¹⁷⁾ K. CLUSIUS & A. WEIGAND, *Z. physikal. Chem. B* 46, 1 (1940).

¹⁸⁾ A. FRANK & K. CLUSIUS, *Z. physikal. Chem. B* 42, 395 (1939).

Berechnung der Verdampfungswärme aus der Dampfdruckkurve. – Zur Kontrolle ist es angezeigt, die Verdampfungswärme des Argons aus der Dampfdruckkurve zu berechnen und mit dem direkt bestimmten kalorimetrischen Wert zu vergleichen. Letzterer wurde früher bei 760 Torr zu $1557,5 \pm 1,5$ cal/Mol gefunden¹⁸⁾, während FLUBACHER u. Mitarb.⁴⁾ in ausgezeichneter Übereinstimmung $1555 \pm 4,6$ cal/Mol angeben. Das Kondensat verdampft dabei zum realen Gas mit dem Molvolumen V_{real} . Auf diesen Prozess ist die exakte CLAUSIUS-CLAPEYRON'sche Gleichung anzuwenden:

$$L_s = T_s \frac{dp}{dT_s} (V_{\text{real}} - V_{\text{flüssig}}). \quad (3)$$

Den Siedepunkt entnehmen wir Tab. 4 zu $87,30^\circ$. Das Molvolumen des Kondensats berechnet sich aus der Flüssigkeitsdichte 1,40 zu $28,5$ ml¹⁹⁾. Zur Ermittlung des realen Gasvolumens benutzen wir die vereinfachte Zustandsgleichung

$$pV_{\text{real}} = RT + Bp, \quad (4)$$

die für den normalen Siedepunkt mit $p = 1$ Atm den Wert

$$V_{\text{real}} = RT + B = 82,054 \cdot 87,30^\circ + B = (7163,3 + B) \text{ ml} \quad (5)$$

liefert. Der zweite Virialkoeffizient B kann auf verschiedene Weise ermittelt werden:

	<i>B</i> -Werte für $87,30^\circ \text{ K}$
a) Die direkte Messung gibt ²⁰⁾	– 240 ml/Mol
b) Die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS ²¹⁾ gibt	– 155 ml/Mol
c) Die Zustandsgleichung von DANIEL-BERTHELOT gibt ²¹⁾	– 290 ml/Mol
d) Die Zustandsgleichung von VAN LAAR ²¹⁾ gibt	– 242 ml/Mol
	<hr/>
	Im Mittel – 232 ml/Mol

Die Mittelbildung dieser maximal fast um den Faktor 2 auseinanderliegenden Daten ist einermassen durch die Erfahrung gerechtfertigt, dass bei tiefen Temperaturen die VAN DER WAALS'sche Gleichung ein zu kleines B , die DANIEL-BERTHELOT'sche Beziehung aber ein zu grosses B liefert, während VAN LAAR's Ansatz befriedigend stimmt. Setzt man die gefundenen Werte ein, so erhält man aus Gl. (3) mit der von uns beobachteten Neigung der Dampfdruckkurve aus Tab. 2 und den Umrechnungsfaktoren vom mechanischen auf das kalorische Maßsystem:

$$L_s = 87,30^\circ \cdot 0,10625 (7163,3 - 232 - 28,5) \cdot \frac{1,9872}{82,054} = 1551,4 \text{ cal/Mol,}$$

der zu den kalorimetrischen Werten 1557,5 bzw. 1555 cal/Mol gut passt. Eine bessere Übereinstimmung ist schon deshalb nicht zu erwarten, weil unsere Dampfdruckgleichung (2) wegen des kleinen Temperaturintervalls, das zu ihrer Aufstellung verfügbar ist, die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme nicht berücksichtigt. Diese beträgt immerhin -5 cal/Mol Grad. In dieser Hinsicht bietet die Amsterdamer Gleichung Tab. 2b prinzipiell mehr, doch liefert sie für den Siedepunkt den um 0,22% kleineren Wert von 1548,0 cal/Mol. Einen noch kleineren Wert, 1545,4 cal/Mol, erhält man aus der Gl. Tab. 2d von FLUBACHER und Mitarbeitern. Diese Autoren geben jedoch ihren aus den Dampfdrücken berechneten Wert um rund 10 cal höher an, ohne allerdings die benutzte Reduktion auf den Idealzustand mitzuteilen. Der höhere, gut mit den kalorimetrischen Messungen stimmende Wert von FREEMAN-HALSEY, 1556,4 cal/Mol, dürfte nach dem oben Gesagten¹³⁾ einermassen auf Zufall beruhen.

Dampfdruckvergleich von ^{36}Ar und ^{40}Ar . – 7. Die beobachteten Dampfdruckunterschiede der beiden Isotope sind als Funktion des ^{40}Ar -Dampfdrucks in Tab. 5 verzeichnet; in Fig. 3 ist das Dampfdruckverhältnis p_L/p_S gegen $1/T$ aufgetragen.

¹⁸⁾ E. BALLY & F. DONNAN, J. chem. Soc. 87, 911 (1902); E. MATTHIAS, H. K. ONNES & C. H. CROMMELIN, Comm. Leiden 131 a.

²⁰⁾ P. C. CATH & H. K. ONNES, Comm. Leiden 156 a.

²¹⁾ S. MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik 3, 1. Teil, S. 290 (1926).

Innerhalb des engen Existenzbereichs von $3,5^\circ$ zwischen Schmelz- und Siedepunkt erhält man einen linearen Zusammenhang, weil $\ln(1 + \delta) \approx \delta$ für $\delta \ll 1$. Die Beobachtungen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet und durch die Beziehung dargestellt:

$$(^{36}\text{Ar}/\text{Ar})_{\text{beob}} \frac{83,30^\circ\text{K}}{87,82^\circ\text{K}} \text{ kg } \frac{p_L}{p_S} = \frac{0,5443}{T} - 3,61 \cdot 10^{-3}. \quad (6)$$

Tabellc 5. Beobachtete Dampfdrucke von Argon als Standard und zugehörige Dampfdruckdifferenz für ^{36}Ar Argon

Zusammensetzung Standard: $0,17\%$ ^{36}Ar ; $0,05\%$ ^{38}Ar ; $99,76\%$ ^{40}Ar
 Zusammensetzung leichtes ^{36}Ar Argon: $99,99\%$ ^{36}Ar ; $0,00\%$ ^{38}Ar ; $0,00\%$ ^{40}Ar

T °K	$p_{40\text{Ar}}$ (Torr)	$p_L - p_S$ (Torr) beobachtet	$p_L - p_S$ (Torr) berechnet (Gl. 6)	p_L/p_S
*84,11	534,24	3,53	3,53	1,00661
**84,16 _s	537,76	3,55	3,54	1,00660
**84,59	564,69	3,69	3,68	1,00653
**84,78 _s	577,01	3,73	3,74	1,00646
*84,84	580,73	3,74	3,76	1,00644
*85,19	603,70	3,88	3,87	1,00643
*85,73	641,16	4,04	4,05	1,00630
**86,14 _s	670,91	4,20	4,19	1,00626
*86,32	683,74	4,28	4,25	1,00626
**86,79	719,44	4,41	4,42	1,00613
**87,00	735,54	4,48	4,49	1,00609

Gemessen: * am 29. 3. 62; ** am 10. 4. 62.

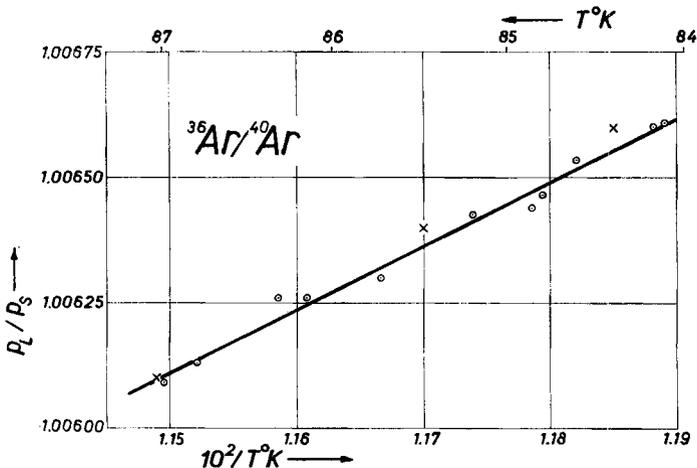


Fig. 3. Die Kreise geben die gemessenen Dampfdruckverhältnisse p_L/p_S der Argonisotope $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ als Funktion von $1/T$ (Tab. 5) an, die Gerade entspricht der Gl. (6)
 Die Kreuze sind Beobachtungen von БОАТО und Mitarbeitern⁷⁾

Berücksichtigt man, dass das gewöhnliche Argon noch $0,176\%$ ^{36}Ar und $0,056\%$ ^{38}Ar enthielt, während das leichte Isotop neben $99,992\%$ ^{36}Ar noch $0,004\%$ ^{38}Ar neben ebensoviel ^{40}Ar aufwies, so ergibt sich eine sehr kleine Korrektur für die Um-

rechnung auf 100% reine Isotope. Dabei ist der Anteil des ^{39}Ar hälftig zum ^{36}Ar -Gehalt dazuzuschlagen, wodurch man den Korrekturfaktor erhält

$1/(0,99992 + 0,00002 - 0,00176 - 0,0028) = 1,0021$; mit ihm ist die rechte Seite der Gl. (6) zu multiplizieren:

$$(^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}) \text{ reine Isotope } \log \frac{p_L}{p_S} = \frac{0,5455}{T} - 3,62 \cdot 10^{-3}. \quad (6a)$$

BOATO und Mitarbeiter⁷⁾ haben zwischen Schmelzpunkt und kritischer Temperatur folgende Beziehung angegeben:

$$(^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}) \log \frac{p_L}{p_S} = \frac{0,569}{T} - 3,89 \cdot 10^{-3}. \quad (6b)$$

Auf Fig. 3 sind drei Messpunkte der italienischen Beobachter eingetragen, die zu unseren Ergebnissen in Anbetracht der ganz verschiedenen Messmethoden befriedigend stimmen.

2. Der Unterschied der Verdampfungswärmen ($L_S - L_L$) ergibt sich aus Gl. (6a) zu

$$L_S - L_L = 0,5455 \cdot 2,303 \cdot 1,987 = 2,50 \text{ cal/Mol};$$

die Verdampfungswärme des leichten Isotops ist um diesen Betrag kleiner. BOATO fand dafür 2,6 cal/Mol.

3. Der Tripelpunktendruck des ^{36}Ar wurde bei der Reinheitsprüfung mehrmals gemessen und aus 6 Beobachtungen (516,54; 516,61; 516,55; 516,45; 516,47; 516,50) zu 516,52 Torr gemittelt. Aus diesem Mittelwert berechnet sich die Tripelpunkttemperatur von ^{36}Ar mit Hilfe der Gl. (2) und (6a) zu $83,75_6^\circ \text{K}$. Entsprechend erhält man den normalen Siedepunkt des leichten Isotops zu $87,24^\circ \text{K}$, d. h. beide Fixpunkte um $0,06^\circ \text{K}$ niedriger als die des schweren Isotops.

4. In der Tabelle der Zusammenfassung sind die Eigenschaften der beiden Argonisotope ^{36}Ar und ^{40}Ar zusammengestellt. Es ist bemerkenswert, dass das leichte Argonisotop bei einer um $0,06_2^\circ$ niedrigeren Schmelztemperatur auch einen um 0,24 Torr niedrigeren Tripelpunktendruck aufweist. Die Verhältnisse liegen also entsprechend wie bei den Neonisotopen²²⁾, wenn auch der Einfluss der Nullpunktenergie beim Argon viel unbedeutendere Unterschiede der Eigenschaften hervorruft als bei dem leichteren Edelgas von 3mal tieferem Siedepunkt.

5. Das gefundene Dampfdruckverhältnis der beiden Isotope ergibt sich aus Tab. 5 und Fig. 1 in der Nähe des Schmelzpunkts zu 1,0066₅. Nach Fig. 1 entspricht dieser Wert einer charakteristischen Temperatur Θ_L von $79,5^\circ$ für das leichte Isotop. Doch kommt dieser Zahl insofern keine reelle physikalische Bedeutung zu, weil der Θ -Wert selbst eine Temperaturfunktion ist und die zur Gl. (1) führenden Voraussetzungen 2) bis 4) nur näherungsweise erfüllt sind. Es muss auch hervorgerufen werden, dass der Dampfdruckunterschied fester Edelgasisotope ein ausgesprochener Tieftemperatureffekt ist, soweit er vom Unterschied der DEBYE'schen Θ -Werte im Kondensat herrührt²²⁾. Der Entropieanteil des Kondensats für den Dampfdruckeffekt durchläuft nämlich ein steiles Maximum bei $T/\Theta \approx 0,167$, hat also beim Argon im wesentlichen seinen Ursprung in dem Gebiet bei $T \approx 0,167 \cdot 82^\circ$,

²²⁾ K. CLUSIUS, P. FLUBACHER, U. PIESBERGEN, K. SCHLEICH & A. SPERANDIO, Z. Naturforsch. 15a, 1 (1960).

d. h. zwischen 10 und 20° K. Der Absolutbetrag des Θ -Werts in der Nähe des Schmelzpunkts ist gegenüber diesem Einfluss ganz unwesentlich.

Es ist bemerkenswert, dass trotz aller Unvollkommenheiten der klassischen Quantentheorie die auf den alten C_p -Messungen³⁾ von 1936 am Argon beruhende Abschätzung für das Dampfdruckverhältnis den Wert 1,006 ergab⁶⁾, der nun durch direkte Dampfdruckmessungen recht gut bestätigt worden ist und für den Siedepunkt sogar genau zutrifft.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchung zu vielem Dank verpflichtet. Einer von uns (M. V.) dankt dem BINDSCHEDLER-FONDS der Universität Zürich für die Gewährung eines Stipendiums. Ebenso danken wir Herrn cand. chem. K. OTTERBEIN für seine Hilfe bei den Dampfdruckmessungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Argonisotope ^{40}Ar (mit 0,176% ^{36}Ar und 0,056% ^{38}Ar) und ^{36}Ar (mit 0,004% ^{38}Ar und 0,004% ^{40}Ar) wurden in Trennrohranlagen gewonnen. In einer bereits früher beschriebenen Apparatur wurde zunächst der Dampfdruck des schweren Isotops mit dem Dampfdruck von reinstem Sauerstoff verglichen. Zwischen Tripel- und normalem Siedepunkt folgt für das $^{40}\text{Argon}$ die Beziehung:

$$\frac{87,30^\circ\text{K}}{83,82^\circ\text{K}} \log p \text{ (Torr)} = 6,90988 - \frac{351,75}{T}.$$

Mit einem beobachteten Tripelpunktsdruck von 516,76 Torr folgt daraus eine Schmelztemperatur von 83,818° K, eine Siedetemperatur von 87,30° K und eine Verdampfungswärme von 1551 cal/Mol, wenn die Abweichung vom Idealverhalten berücksichtigt wird.

In demselben Temperaturbereich wird das Dampfdruckverhältnis von $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ durch die Gleichung

$$\frac{87,30^\circ\text{K}}{83,82^\circ\text{K}} \log \frac{p_L}{p_S} = \frac{0,5455}{T} - 3,62 \cdot 10^{-3}$$

dargestellt. Mit ihrer Hilfe lassen sich die meisten Eigenschaftsunterschiede der beiden Isotope berechnen, wenn noch der Tripelpunktsdruck des ^{36}Ar bestimmt wird. Man erhält folgende Werte

	^{36}Ar	^{40}Ar
Tripelpunktsdruck Torr	516,52	516,76
Schmelztemperatur $T_s^\circ\text{K}$	83,75 ₆ °	83,81 ₈ °
Siedetemperatur $T_s^\circ\text{K}$	87,24°	87,30°
Differenz der Verdampfungswärme $L_S - L_L$	2,50 cal/Mol	

Die Schmelz- und Siedetemperatur des leichten Isotops liegen also 0,06° K tiefer als die des schweren Elements.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich