

Das Trennrohr^{1,2} VI. Isolierung des Mischmoleküls $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$

Von KLAUS CLUSIUS und ERWIN WILLY BECKER

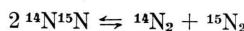
Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 2a; 154–159 [1947]; eingegangen am 7. Oktober 1946)

Hermann Braune zum 60. Geburtstag gewidmet

In der früher beschriebenen 82 m langen Trennrohranlage wurde das schwere Stickstoffisotop ^{15}N in Form des Mischmoleküls $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ gewonnen. Als Ausgangsmaterial diente Stickstoff, der durch chemischen Austausch bereits auf 1,8% bzw. 3% ^{15}N gegenüber dem natürlichen Gehalt von 0,38% angereichert war. Das zu trennende Gasgemisch enthielt vorwiegend $^{14}\text{N}_2$ neben 3,47 bis 5,82% $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und 0,03 bis 0,09% $^{15}\text{N}_2$. Am schweren Ende stieg das Mol.-Gewicht auf 29,015; dies entspricht der Abscheidung des Mischmoleküls $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ in einer Reinheit von 98,95% neben 1,05% ^{15}N . Von diesem Gas wurden 1,5 l rein sowie ein weiteres Liter mit 50% $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ aufgesammelt, die rund 61% des anfänglich eingefüllten schweren Stickstoffs enthalten.

Die Untersuchung beweist, daß bei 700 °C an den Platindrähten des Trennrohrs das Gleichgewicht



sich *nicht* merklich einstellt. Sonst müßte ein Gas mit hohem $^{15}\text{N}_2$ -Gehalt, d. h. einem Mol.-Gewicht von über 29, am schweren Ende auftreten, was nicht der Fall ist. Stickstoff zeigt somit das entgegengesetzte Verhalten wie Sauerstoff, bei dem die entsprechenden isotopen Gleichgewichte sich so rasch einstellen, daß sie für die Zusammensetzung am schweren Ende entscheidend sind.

Die Analysen der isotopen Stickstoffgemische wurden teils mit der Gaswaage, teils durch Aufnahmen der U.V.-Bande bei 2977,5 Å ausgeführt.

A u f g a b e

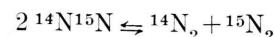
1. Bei unseren Versuchen zur Gewinnung des Stickstoffisotops ^{15}N nach dem chemischen Austauschverfahren blieben in der Anlage größere Mengen Ammoniumnitrat zurück, die das schwere Isotop in erheblicher Anreicherung enthielten³. Dieses Salz war ein vorzügliches Ausgangsmaterial, um in der kürzlich beschriebenen Trennrohranlage¹ hochprozentigen schweren Stickstoff abzuscheiden. Diese Trennrohre hatten erstmalig die Reindarstellung des schweren Isotops ^{18}O ermöglicht, das nur zu 0,2% im gewöhnlichen Sauerstoff vorkommt. Da das Ammoniumnitrat gegenüber dem natürlichen ^{15}N -Gehalt von

¹ Das Trennrohr V. Darstellung des Isotops ^{18}O , Z. physik. Chem. (A) 193, 274 [1944].

² Vorläufige Mitteilung: K. Clusius, G. Dickel u. E. Becker, Naturwiss. 31, 210 [1943]. Die vorliegende Fassung war am 15. Febr. 1945 bei der Z. f. physikal. Chemie zum Druck gegeben worden, konnte dort aber noch nicht erscheinen.

0,38% das schwere Isotop um das 4,7- bis 7,9-fache angereichert enthielt, mußte die Darstellung des schweren Stickstoffs einfacher als die des Sauerstoffs sein. Außerdem fällt beim Stickstoff mit nur 2 Isotopen die Komplikation in jedem Falle weg, die bei dem 3-komponentigen Sauerstoff die Anwesenheit des seltenen ^{17}O mit sich bringt.

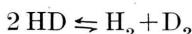
2. Allerdings war es eine offene Frage, ob sich an den 700 °C heißen Platindrähten des Trennrohrs das Gleichgewicht



überhaupt einstellt; nur unter dieser Voraussetzung kann man die Abscheidung von reinem $^{15}\text{N}_2$ in *einem* Arbeitsgang erwarten. Beim Sauerstoff stellten sich die isotopen Gleichgewichte zwischen den einzelnen Molekülen so rasch ein, daß

³ K. Clusius u. E. Becker, Z. physik. Chem. 193, 64 [1943] sowie E. Becker u. H. Baumgärtel, Z. Naturforschg. 1, 514 [1946].

am schweren Ende $^{18}\text{O}_2$ abgeschieden wurde, obwohl diese Molekelsorte im Ausgangsgas kaum vorkam. Ganz ähnlich verhält sich Wasserstoff; das Gleichgewicht



wird an Wolfram, ja sogar noch an Kupfer bei 250°C so schnell wirksam, daß ein mit H_2 -HD-Gemisch beschicktes Trennrohr am schweren Ende hochprozentiges Deuterium liefert⁴.

Indessen wird Stickstoff durch Platin nicht katalysiert, und im Hinblick auf die große Dissoziationswärme der Moleköl von 170 Cal war die Gleichgewichtseinstellung von vornherein fraglich. Tatsächlich bleibt sie aus, wie unsere Versuche zeigen, so daß am schweren Ende das Mischmoleköl $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ in hoher Reinheit abgeschieden wird. Die Enttäuschung darüber, daß zunächst die Gewinnung von $^{15}\text{N}_2$ in einem Schritt nicht möglich ist, wird jedoch durch die willkommene Gelegenheit aufgewogen, ein solches unsymmetrisches isotopes Moleköl rein zu erhalten. Vor allem sind dessen thermodynamische Eigenschaften im Zusammenhang mit der statistischen Entropieberechnung von größtem Interesse. Man muß nämlich erwarten, daß die statistisch berechnete Entropie des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ um den Betrag $R \ln 2 = 1,37$ Clausius größer ausfällt als die aus thermischen Beobachtungen abgeleitete calorische Entropie, während bei $^{14}\text{N}_2$ (und wohl auch $^{15}\text{N}_2$) beide Entropien übereinstimmen⁵. Diese und ähnliche Fragen werden einer experimentellen Prüfung erst zugänglich, wenn die Reindarstellung einer größeren Menge eines aus unsymmetrischen isotopen Mischmolekölern bestehenden Gases gelingt. Bisher ist das nur bei manchen Deuteriumverbindungen, wie HD, CH_3D und $\text{H}_2\text{C:CD}_2$, der Fall gewesen.

3. Geht man von Ammoniak aus, so fehlen Mischmoleküle und $^{14}\text{NH}_3$ und $^{15}\text{NH}_3$ sind prinzipiell glatt voneinander zu trennen. Beim Trennrohrverfahren bietet jedoch Stickstoff erhebliche Vorteile vor Ammoniak. Der zunächst ins Auge

⁴ K. Clusius u. H. Kowalski, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 819 [1941]; sowie unveröffentlichte Versuche.

⁵ Vergl. zu dem ganzen Problemkreis die Arbeit von K. Clusius, L. Popp u. A. Frank, Physica **4**, 1105 [1937] und die Ausführungen von A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, Akaverlag Leipzig 1944, II, 2. Tl., S. 712—718.

⁶ Sicher so beim HCl, vergl. die Diskussion bei K. Clusius und G. Dickel, Z. physik. Chem. Abt. B **52**, 365 [1942].

fallende Nachteil eines etwa 1,6-mal kleineren relativen Massenunterschiedes der zu trennenden Molekölern wird durch die größere „Härte“ des N_2 weit überkompensiert. Aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit ergibt sich beim Stickstoff der Abstoßungsexponent des zwischenmolekularen Kraftfeldes zu 15. Dies bedeutet einen Thermodiffusionsfaktor von rund $2/3$ des für ideal starre Molekölern zu erwartenden, ein im Vergleich zu anderen Molekölern recht hoher Betrag. Beim Ammoniak ist dagegen der aus der Zähigkeit abgeleitete Abstoßungsexponent kleiner als 5, also kleiner als bei „Maxwellschen“ Molekölern. Damit kehrt sich das Vorzeichen der Thermodiffusion um, und man sollte die Anreicherung der schwereren $^{15}\text{NH}_3$ -Molekölern am oberen Trennrohrende erwarten. Wahrscheinlich liefert jedoch die aus der Zähigkeit gewonnene Abschätzung des Thermodiffusionsfaktors stets einen zu kleinen Wert für den Abstoßungsexponenten⁶, so daß auch die $^{15}\text{NH}_3$ -Molekölern sich am unteren Ende des Trennrohrs sammeln werden, wie in allen bekannten Beispielen. Auf jeden Fall ist der Thermodiffusionsfaktor beim Ammoniak viel kleiner und somit ungünstiger als beim Stickstoff, sein Vorzeichen mag nun positiv oder negativ sein^{6a}. Zudem hat Stickstoff den großen Vorteil der thermischen Stabilität, so daß hohe Drahttemperaturen angewandt werden können.

3. Ehe wir auf unsere eigenen Versuche näher eingehen, geben wir einen Überblick über bisher durchgeführte Trennungen in Tab. 1. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Urey und seine Mitarbeiter in ihren so erfolgreichen Arbeiten mit dem chemischen Austauschverfahren zwar die Anreicherung des ^{15}N auf $\sim 72\%$ erreicht haben, daß aber diesem Wert tatsächlich nicht die Reindarstellung eines bestimmten Isotops oder isotopen Moleküls entspricht, wie es bei der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Darstellung des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ mit einem an sich geringeren ^{15}N -Gehalt zutrifft.

^{6a} Die Umkehr des Thermodiffusionsfaktors α beim Ammoniak wurde, wie wir erst jetzt erfahren, tatsächlich von W. W. Watson u. D. Woernley (Physic. Rev. **63**, 181 [1943]) festgestellt. Sie fanden zwischen 197° und 298° abs. einen $\alpha \cdot 10^3$ -Wert von -10 ± 6 gegenüber $+11 \pm 5$ zwischen 298° und 457° abs. Daraus folgt, daß in einem Trennrohr gewöhnlicher Betriebs- und Bauart die $^{15}\text{NH}_3$ -Molekölern sich zwar am unteren Ende anreichern werden, daß aber der mittlere Thermodiffusionsfaktor nur $\sim 30\%$ des Idealwerts beträgt. Diese amerikanischen Messungen bestätigen ganz die Berechtigung der oben angestellten Überlegungen.

Gasdarstellung und Dichtemessung

1. Das Ammoniumnitrat der Austauschkolonne wandelten wir zunächst in Chlorid um. Dieses oxyderten wir portionsweise mit alkalischer Natriumhypobromitlösung zu Stickstoff in der auf Abb. 1 skizzierten Anordnung.

60 g Ammoniumchlorid wurden mit 100 ccm Wasser in den 2 l fassenden Schliffkolben K_1 gespült und dann wurde die Apparatur bis zum Wasserdampfdruck ausgepumpt. Die Falle F , deren rechter Schenkel mit Glaswolle gefüllt ist, tauchte dabei in flüssigen Stickstoff, um übergehendes Wasser wegzunehmen. Der Sammelkolben K_2 von 25 l Inhalt war bereits zuvor hoch evakuiert worden. Dann wurden H_1 und H_2 ge-

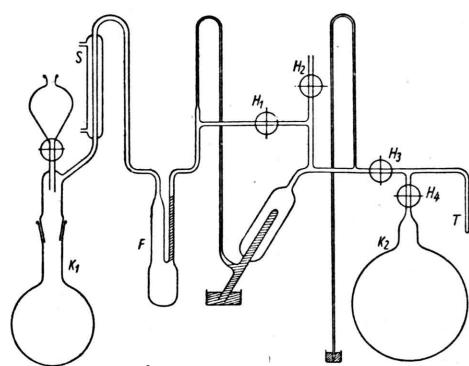


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von ^{15}N -haltigem Stickstoff aus $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$.

Autoren	Verfahren	Erzielte Anreicherung	Zitat
H. Krüger	42 Hertz-Pumpen N_2 -Gas unter 2 mm Hg	18,5–20% ^{15}N (vermutlich als $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ einige ccm)	Z. Physik 111, 467 [1939]
H. G. Thode und H. C. Urey	3stufige chemische Austauschanlage, NH_3 gegen NH_4NO_3	70,6% ^{15}N als $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ entspr. ~ 5 g ^{15}N	J. chem. Physics 7, 34 [1939] (dasselbst ältere Literatur)
R. Fleischmann	2 Trennrohre von je 12 m Länge, N_2 -Gas	9,2% bzw. 18,2% ^{15}N als $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	Physik. Z. 41, 14 [1940]
K. Clusius und E. Becker	2stufige chemische Austauschanlage, NH_3 gegen NH_4NO_3	6% ^{15}N als $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$	Z. physik. Chem. 193, 64 [1943]
E. Becker und H. Baumgärtel	wie vorher, jedoch verbessert und vergrößert	19,5% ^{15}N als $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$	Z. Naturforschg. 1, 514 [1946]
K. Clusius und E. Becker	Gestaffelte Trennrohre von 82 m Gesamtlänge, N_2 -Gas, auf das 3,47- bis 5,82-fache an ^{15}N angereichert	50,5% ^{15}N als $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ mit 98,95% Reinheit, 1,5 l	diese Arbeit

Tab. 1. Versuche zur Anreicherung von ^{15}N . Normaler Gehalt 0,38% ^{15}N .

schlossen, H_3 und H_4 geöffnet und durch den Tropftrichter von K_1 Hypobromitlösung (20 ccm Br_2 auf 1 l 2-n. NaOH) so lange in dünnem Strahl zugegeben, bis sich kein Gas mehr entwickelte, was nach 10 min der Fall war. Die Flüssigkeit erwärmte sich kräftig unter Schäumen, wodurch sie gerührt und die Zersetzung von restlichem Ammoniumhypobromit begünstigt wurde, allerdings entwichen auch merkliche Mengen Wasser und Ammoniak. Ersteres kondensierte sich größtenteils im Kühler S und lief zurück; der Rest fror zusammen mit dem Ammoniak in F aus. Um das nach beendeter Zersetzung im Kolben und den Rohrleitungen noch enthaltene Gas zu gewinnen, schlossen wir H_4 und kühlten den Ansatz T mit flüssigem Wasserstoff, wobei sogar der in Lauge gelöste Stickstoff noch abgesaugt wurde. Der Kolben K_2 fasste gerade die Gasmenge zweier Darstellungen, er wurde darauf links von H_3 abgeschnitten, an die Trennrohr-

anlage angeschmolzen und durch Expansion und Konensation des Restes mit flüssigem Wasserstoff umgefüllt.

Das in der Falle F ausgefrorene Ammoniak wurde wegen der Kostbarkeit des Materials in verd. Salzsäure aufgefangen und zurückgewonnen; von 60 g NH_4Cl entgingen nur 3–4 g der Zersetzung in Form von Ammoniak. Insgesamt wurden etwa 400 g NH_4Cl aufgearbeitet.

2. In Tab. 2 sind die benutzten Gasmengen samt ihrer Zusammensetzung verzeichnet. Das Gas mit dem höheren ^{15}N -Gehalt füllten wir unmittelbar in die Trennrohre, den niedrigerprozentigen Rest in die Vorratsballons.

Die Bilanz ergibt, daß das Mischmolekül $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ 103-mal häufiger als das Molekül $^{15}\text{N}_2$ ist; auf die-

Trennrohrfüllung	Vorratsballons	Insgesamt vorhanden
10,6 l N_2 mit 3% ^{15}N d. h. 0,09% $^{15}\text{N}_2$ 5,82% $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ 94,09% $^{14}\text{N}_2$	74,4 l N_2 mit 1,8% ^{15}N d. h. 0,03% $^{15}\text{N}_2$ 3,47% $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ 96,50% $^{14}\text{N}_2$	0,032 l $^{15}\text{N}_2$ 3,29 l $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ 81,7 l $^{14}\text{N}_2$

Tab. 2. Menge und Zusammensetzung des zu trennenden Stickstoffs.

sen Umstand werden wir bei der Beurteilung der Ergebnisse noch zurückkommen. Die $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -Menge ist beiläufig 5,1-mal größer, als wenn wir normalen Stickstoff genommen hätten, der in demselben Volumen nur 0,64 l $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ enthält.

Der Gasdruck betrug 450 mm Hg, was nach den beim Sauerstoff gemachten Erfahrungen günstig für die weiten Trennrohre ist. Für die engeren Rohre am schweren Ende hätte der Druck für die optimale Trennschärfe bei 562 mm Hg liegen sollen, wie die Theorie ergibt, wenn man das durchschnittliche Molgewicht zu 28,5 g/Mol, die Zähigkeit bei 450° abs zu $2,39 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und die übrigen Daten so wie beim Sauerstoff² ansetzt.

Es sei erwähnt, daß bei denselben äußersten Betriebsbedingungen der optimale Druck beim Sauerstoff 558 mm Hg gegenüber 562 mm Hg beim Stickstoff beträgt. Beide Werte fallen praktisch zusammen, woraus sich die gute Eignung eines $\text{O}_2\text{-N}_2$ -Gemisches als Modellgas zur Bestimmung der Trennrohrgesetze erklärt; diesen Umstand haben wir in den ersten Untersuchungen über das Trennrohr ausgenutzt⁷.

3. Die Anreicherung wurde mit der Schwebewaage verfolgt, das Endtrennrohr von Zeit zu Zeit mit flüssigem Wasserstoff auskondensiert und das Produkt aufgesammelt. Das aus dem Endtrennrohr stammende Gas wurde vor der Messung in der früher beschriebenen Anordnung mit reinem Wasserstoff am Platinkontakt analysenrein geäugt⁸. Das Fortschreiten der anfänglichen Anreicherung konnte auch sehr bequem durch Analysen am Kopf von R_6 ⁹ verfolgt werden, wo der Stickstoff ganz rein war.

Die Dichte bezogen wir auf die chemischen Atomgewichte, für die sich folgende Werte aus Massenzahl, Packungsanteil und Umrechnungsfaktor von der physikalischen auf die chemische Skala ergeben:

$$^{14}\text{N} = 14(1 + 0,000537 - 0,000275) = 14,003668$$

$$^{15}\text{N} = 15(1 + 0,000329 - 0,000275) = 15,000810$$

⁷ K. Clusius u. G. Dickel, Z. physik. Chem. Abt. B 44, 397 [1939].

Daraus erhält man die chemischen Molekulargewichte in g/Mol:

$$^{14}\text{N}_2 = 28,007_3; \quad ^{14}\text{N}^{15}\text{N} = 29,004_5; \quad ^{15}\text{N}_2 = 30,001_6,$$

die wir weiterhin benutzen.

Trennversuche und Ergebnisse

1. Nach der Füllung der Anlage wurde der Versuch am 24. Nov. 1942 begonnen und am 26. Mai 1943 beendet. Die Drahttemperatur lag bei 700°C .

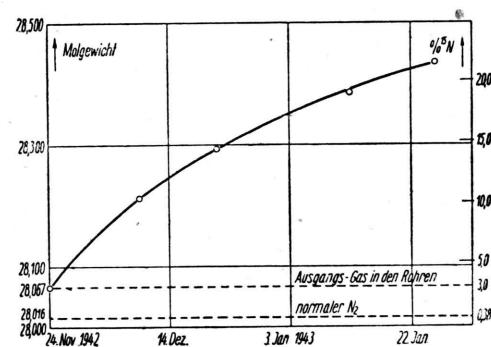
Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der anfänglichen Anreicherung von ^{15}N am Kopf von Trennrohr R_6 .

Abb. 2 veranschaulicht die stete Zunahme des Mol.-Gewichts am Kopf von R_6 beim Versuchsbeginn. Bereits nach 55 Tagen konnten die ersten Gasproben im Endtrennrohr aufgesammelt werden. Insgesamt gewannen wir 1,5 l Stickstoff vom Mol.-Gewicht 29,015 und 1 l vom Mol.-Gewicht 28,5, der nach Beendigung der Versuche im Trennrohr R_6 zurückblieb. Andere Proben hatten einen niedrigeren Gehalt und wurden gleichfalls gesammelt. Beim Vergleich mit Tab. 2 zeigt sich, daß 61% des ursprünglich vorhandenen schweren Stickstoffs in hochprozentiger Form abgeschieden wurden. Unter der zulässigen Annahme, daß die

⁸ K. Clusius u. E. Becker, Z. anorg. allg. Chem. 25, 92 [1943].

⁹ Z. physik. Chem. 193, 280 (Abb. 2) [1944].

sukzessive entnommenen 1,5 l Stickstoff keine merklichen Mengen $^{14}\text{N}_2$ enthalten, ist die Zusammensetzung des Gases:

1,0% $^{15}\text{N}_2$ und 98,9% $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$.

Es besteht also nahezu aus dem reinen Mischmolekül. Eine merkliche Einstellung des isotopen Gleichgewichts und eine Nachbildung von $^{15}\text{N}_2$ hat *nicht* stattgefunden, denn dessen Menge macht im Endprodukt nur etwa 21 ccm, d. h. $\frac{2}{3}$ der anfänglich vorhandenen, aus.

Schon Joris und Taylor stellten fest, daß beim Stickstoff der Isotopenaustausch selbst an Ammoniakkontakten (Fe mit K_2O und Al_2O_3) sehr langsam verläuft. Ein Zusatz von Wasserstoff beschleunigt den Vorgang außerordentlich¹⁰. Wenn man reinen $^{15}\text{N}_2$ zu erhalten wünscht, sollte man also die Platindrähte durch solche aus Eisen oder besser Chromnickeleisen ersetzen und am schweren Ende laufend eine kleine Menge Wasserstoff zufügen; der Wasserstoff wird langsam durch die gesamte Anordnung transportiert und kann seinen Einfluß dabei dank der Thermo-diffusion vorwiegend an den heißen Drähten ausüben. Selbstverständlich läßt sich die Gleichgewichtseinstellung zwischen den verschiedenen Molekelsorten durch eine elektrische Entladung an passender Stelle der Apparatur immer erzwingen. Weniger empfehlenswert ist es, das Gleichgewicht auf dem Umweg über chemische Reaktionen herbeizuführen.

2. Die Gaswaage liefert keinen objektiv sichtbaren Beweis der erzielten Anreicherung. Wir haben daher zur Kontrolle Aufnahmen einer Elektronenschwingungsbande des N_2 -Moleküls gemacht, die die Isotopenkonzentration genau erkennen läßt. Dazu wurden die Stickstoffproben in ein Spektralrohr gefüllt, dessen zylindrische Anode ebenso wie die Hohlkathode aus vakuumgeschmolzenem Nickelblech bestand. Der Druck im Entladerohr wurde gesenkt, bis die im Innern hell leuchtende Kathode von einem Hof bestimmter Breite umgeben war. Der Innenraum wurde mit 30 min Belichtungszeit durch ein aufgekittetes Quarzfenster mit dem großen Quarspektrographen von Schmidt und Haensch photographiert. An den Elektroden lag über einen Vorwiderstand von 0,5 Megohm eine Gleichspannung von 1,5 KV, die mit einem Einweg-Ventilgleichrichter erzeugt wurde. Die Stromstärke betrug 3,0 mA, da bei Drucken über 0,1 mm Hg der innere Widerstand des Entladerohres sehr klein gegen den Vorwiderstand ist.

¹⁰ G. G. Joris und H. S. Taylor, J. chem. Phys. 7, 893 [1939]; s. a. T. H. Norris, S. Ruben u. M. Kamen, J. chem. Phys. 9, 726 [1941].

Abb. 3 zeigt Aufnahmen der violettabsschattierten Bande des Übergangs $v' - v'' = 2$ bei 2977,5 Å im zweiten positiven System des Stickstoffs ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$). Diese war für unsere Absicht am günstigsten, da bei ihr die Dispersion des Spektrographen gut ausgenutzt wurde und eine Überlappung mit anderen Banden an der Kante fehlt, so daß der Untergrund klar bleibt. Zweifel über die Zuordnung sind nicht möglich, da wir die Dispersionskurve an Hand des Hg-Spektrums aufnahmen und danach die Lage der Kante unabhängig von jeder Rechnung zu 2979 Å fanden.

In der obersten, mit gewöhnlichem N_2 gemachten Aufnahme entspricht die kräftige Kante links der Umkehrstelle im *P*-Zweig der Rotationsstruktur für den Übergang $v' - v'' = 2 - 0$ von $^{14}\text{N}_2$. Auf diese Kante beziehen wir uns im folgenden. Links neben ihr ist im Original ganz schwach der entsprechende Bandenkopf für die im N_2 zu 0,76% vorhandene Molekel $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ sichtbar. Die Rotationsstruktur bleibt bei der geringen Dispersion unaufgelöst. Wir berücksichtigen sie ebensowenig wie die Tatsache, daß wegen der Triplettstruktur der Π -Terme jede Rotationslinie dreifach ist und außerdem bei einem Teil von ihnen noch Λ -Doublets auftreten. Die Vernachlässigung ist statthaft, da die Isotopieeffekte diese Aufspaltungen weit überwiegen. Aus den bekannten Daten für die Höhe der Elektronenterme, der Schwingungsfrequenzen und ihrer Anharmonizitäten sowie den Kernabständen im oberen und unteren Term ergeben sich folgende Verhältnisse an den Bandenköpfen der isotopen Stickstoffmolekülen.

Die aus dem Isotopieeffekt berechnete Verschiebung des Bandenkopfes beträgt also nur einige Å. Man bemerkt nun auf den Aufnahmen, die alle unter denselben Bedingungen erhalten wurden, daß mit steigender ^{15}N -Konzentration an Intensi-

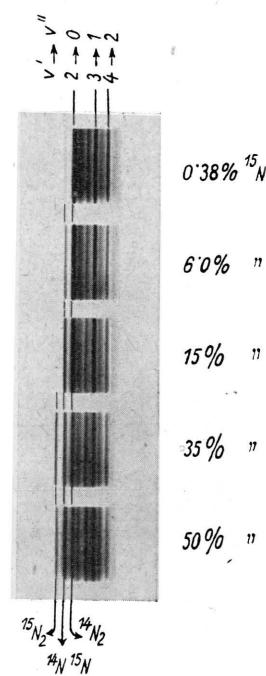


Abb. 3. Nachweis der ^{15}N -Anreicherung am Übergang 2,0 der ultravioletten N_2 -Bande bei 2977,5 Å. Auf der Originalplatte entspricht 1 mm 13 Å. Vergr. 3,1/1.

tät zunehmend erst ein und dann noch ein weiterer Bandenkopf kräftig auftreten. Diese zeigen in Übereinstimmung mit der Erwartung gegen die $^{14}\text{N}_2$ -Kante eine Verschiebung von 6 bzw. 12 Å und gehören somit zu den Molekülen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}_2$. Im Entladerohr stellt sich das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Molekülsorten rasch ein, entsprechend nimmt die Intensität der $^{14}\text{N}_2$ -Bande ab und ist auf der letzten Aufnahme ebenso groß wie die der $^{15}\text{N}_2$ -Bande, während die $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ -

¹¹ Auf diese Möglichkeit wurden wir besonders durch die Arbeiten von K. Wieland hingewiesen, der z. B. die Häufigkeit der Cl-Isotope auf 5% genau mit nur 5 γ HgCl_2 bestimmen konnte (Helv. chim. Acta 26, 1939 [1943]).

Banden deutlich intensiver ist. Dies erklärt sich aus der Häufigkeit der Molekelsorten, die sich bei reinem $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ wie $^{14}\text{N}_2 : ^{14}\text{N}^{15}\text{N} : ^{15}\text{N}_2 = 1 : 2 : 1$ verhalten.

Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich die Aufnahmen zur Abschätzung der ^{15}N -Konzentration heranziehen¹¹. Man ist dann in der Lage, bereits mit weniger als 1 mg Substanz das Isotopenverhältnis mit einer für viele Fälle ausreichenden Genauigkeit anzugeben.

Hrn. Dr. G. Dickel danken wir für seine Hilfe bei den Gasdichtemessungen. Die geplante Fortsetzung der Arbeit bis zur Reindarstellung des $^{15}\text{N}_2$ ist wegen der Zerstörung der großen Trennrohranlage im Herbst 1944 in absehbarer Zeit nicht möglich.

Molekelsorte	ν_{rot} in cm^{-1} Rotationsanteil von der Nullstelle bis zur Umkehrstelle des <i>P</i> -Zweiges	ν_v Schwingungs- anteil in cm^{-1}	$\nu_e + \nu_v + \nu_{\text{rot}}$ in cm^{-1}	Bandenkopf in Å	Verschiebung gegen $^{14}\text{N}_2$ in Å	
					berechnet	beobachtet
$^{14}\text{N}_2$	— 19,4	3934,4	33 585,6	2977,47	—	—
$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	— 18,9	3868,5	33 520,2	2983,28	5,81	6
$^{15}\text{N}_2$	— 17,5	3801,5	33 454,6	2989,12	11,65	12

Tab. 3. Isotopieeffekt am Übergang 2,0 der Stickstoffbande bei 2977,5 Å im 2. positiven System.
($\nu_e = 29670,6 \text{ cm}^{-1}$.)

Über den Ablauf zusammengesetzter chemischer Reaktionen Systeme von Reaktionen I. Ordnung

Von WILHELM JOST

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforsch. 2a, 159—163 [1947]; eingegangen am 5. November 1946)

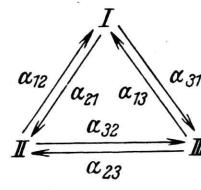
Hermann Braune zum 60. Geburtstag gewidmet

1. Es kann gezeigt werden, daß in beliebig kompliziert zusammengesetzten chemischen Umwandlungen nach der I. Ordnung keine Periodizität auftreten kann, sofern das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität erfüllt ist.

2. Darüber hinaus gilt die schärfere Aussage: die Konzentration jeder Komponente dieses Systems kann als Funktion der Zeit höchstens ($n-2$) Extrema durchlaufen, wenn n die Zahl der Komponenten ist.

I.

Es ist bekannt, daß man bei der Berechnung der wechselseitigen Umlagerung dreier Stoffe nach nebenstehendem Schema von Reaktionen I. Ordnung Lösungen konstruieren kann, die einem Einstellen des Gleichgewichts durch gedämpfte



Schwingungen entsprechen, sofern man beliebige Verhältnisse zwischen den sechs Geschwindigkeitskonstanten α_{ij} zuläßt¹. Die Periodizität geht verloren, wenn man die Gültigkeit des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität zugibt, wie eben-